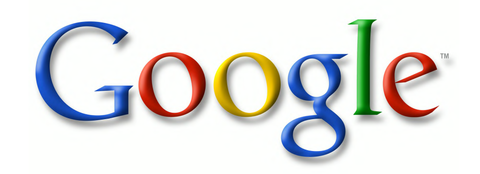
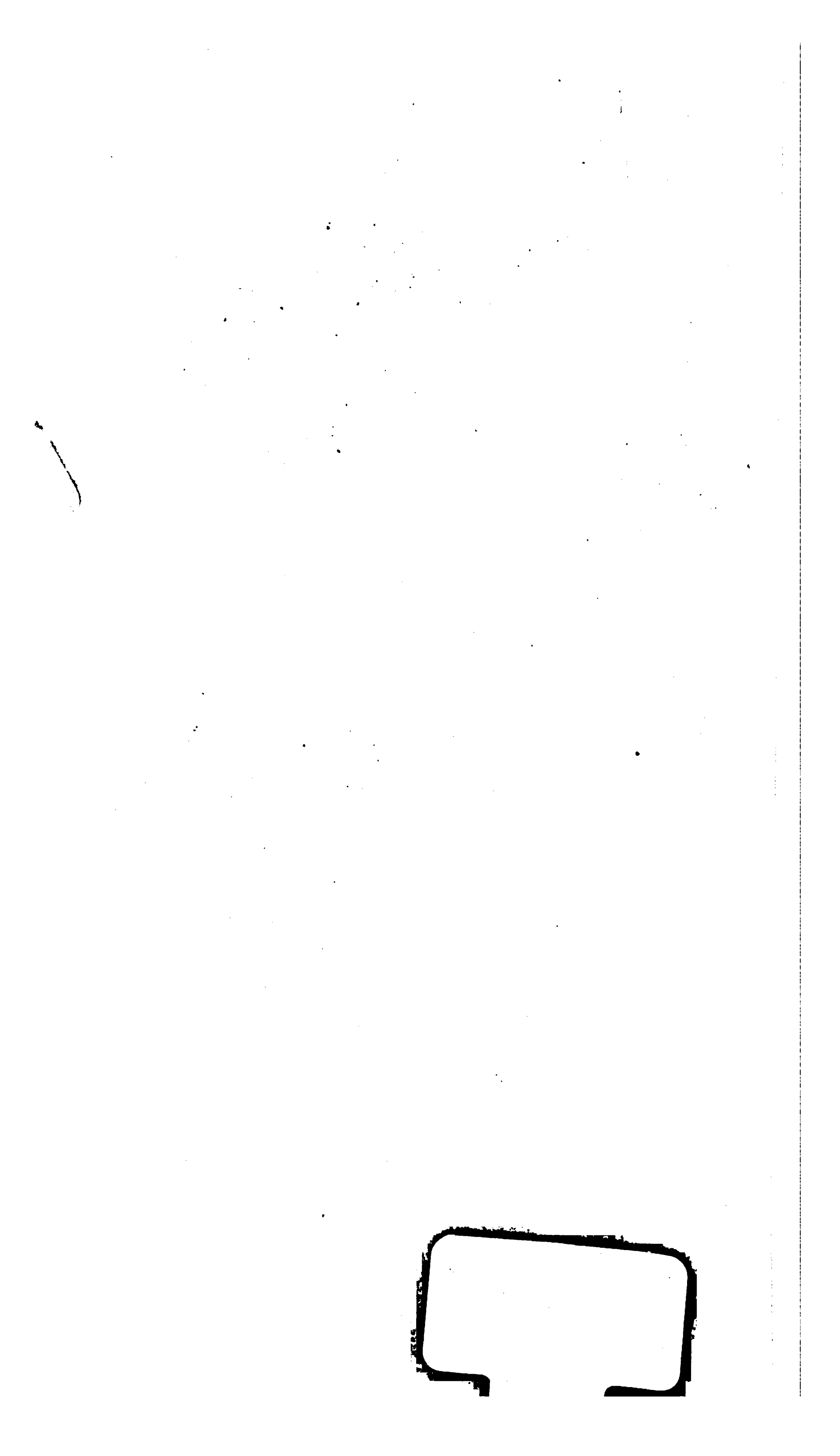



NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06641610 2



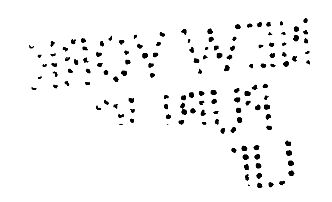


Feste Lösungen
und
Isomorphismus

von

Dr. Giuseppe Bruni
Professor an der Universität Padua

Leipzig
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
1908



Vorwort.

Das vorliegende Buch verdankt seine Entstehung einem zusammenfassenden Vortrag, den ich am 8. November 1907 vor der Chemischen Gesellschaft zu Breslau gehalten habe.

Als ich, der willkommenen Einladung der Breslauer Gesellschaft Folge leistend, meinen Vortrag niederzuschreiben begann, begegnete mir etwas, was fast jedem Forscher passieren wird, wenn er es einmal unternimmt, über sein Lieblingsthema zu schreiben: der Stoff wuchs mir derart unter den Händen, daß ich schließlich einsah, das Vorlesen des ganzen Schriftstückes würde mindestens doppelt so lange dauern, als die mir zur Verfügung stehende Zeit betrug, wenn ich die Geduld der Breslauer Fachgenossen nicht auf eine allzu harte Probe stellen wollte.

Das vorliegende Buch ist natürlich eine Wiedergabe des Vortrags in seinem ursprünglichen Umfang; auch sind noch einige kleine Erweite-

rungen vorgenommen worden. Um die Form des Vortrages beibehalten zu können, habe ich es vorgezogen, die nötigen erläuternden Zusätze, Beispiele, Tabellen, Zitate usw. am Ende der Schrift als Anmerkungen beizufügen.

Ich benutze gern die Gelegenheit, um allen Breslauer Kollegen, besonders aber dem hochverehrten Vorsitzenden der dortigen chemischen Gesellschaft, Herrn Geh. Rat. Prof. A. Ladenburg, und meinem Freunde Prof. R. Abegg, deren Anregung mein Vortrag seine Entstehung verdankt, meinen herzlichsten Dank für die mir erwiesene Gastfreundschaft nochmals auszudrücken.

Zu großem Dank bin ich endlich Herrn Dr. Hans Pick-Breslau verpflichtet, der sich der Mühe einer sprachlichen Revision des Textes und der Korrektur der Druckbogen freundlichst unterzogen hat.

Padua, April 1908.

G. Bruni.

Inhalt.

Feste Lösungen und Isomorphismus.

Die Zahl der Untersuchungen über feste Lösungen und mit ihnen zusammenhängende Probleme ist in letzter Zeit eine so gewaltige geworden, daß eine zusammenfassende Darstellung, welche diese wichtigen Fragen nicht nur dem Spezialisten, sondern auch weiteren Kreisen zugänglich macht, nicht unerwünscht sein dürfte.

Ich habe zwar seit einiger Zeit die experimentelle Erforschung dieses Gegenstands fast gänzlich aufgegeben; die wichtigen und zahlreichen Ergebnisse der neueren Untersuchungen habe ich jedoch immer mit Aufmerksamkeit und Liebe verfolgt. Vielleicht aber befähigt mich gerade dieser Umstand, heut, wo die Polemiken ([1]) beendet sind, den zurückgelegten Weg ruhiger zu überblicken.

Um so lieber habe ich es unternommen, unsere Kenntnisse über feste Lösungen zusam-

menfassend und kritisch zu entwickeln, als die Bedeutung dieser Erscheinungen nicht nur für die theoretische, sondern auch für die angewandte und technische Chemie jeden Tag zunimmt und allgemein anerkannt wird. Die modernen Untersuchungen über Metallegierungen, auf welche wir später ausführlich zurückkommen werden, haben nämlich bei einer großen Anzahl von Stoffpaaren, und gerade bei solchen, die für die Technik äußerst wichtig sind, die Anwesenheit von Mischkristallen festgestellt. Welch maßgebenden Einfluß die Bildung und Umwandlung solcher Mischkristalle auf die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Legierungen ausübt, ist ja z. B. beim Stahl allgemein bekannt.

Noch häufiger ist das Vorkommen von Mischkristallen im Mineralreich beobachtet worden, wo sie bekanntlich eine bedeutende Rolle spielen.

Und wenn ein berühmter Forscher unlängst gesagt hat, feste Lösungen seien seltene Erscheinungen, so daß man bei der Festlegung der stöchiometrischen Grundbegriffe von ihnen absehen kann ([2]), so möchte ich gegen eine solche unzutreffende Behauptung entschieden Verwahrung einlegen.

Das Gebiet, das ich zu behandeln habe, ist ein so breites, und die einschlägige Literatur eine so ausgedehnte, daß es keineswegs meine Absicht sein kann, den Gegenstand zu erschöpfen. Ich werde vielmehr nur versuchen, seine Grundlinien in möglichst übersichtlicher Weise zu skizzieren.

Meine Behandlung wird in zwei Abschnitte zerfallen. In dem ersten werde ich das Wesen der festen Lösungen, ihre Entstehungsweise und ihre wichtigsten Eigenschaften betrachten. Den zweiten Teil wollen wir der Systematik widmen; wir werden dabei die alte, heißumstrittene Frage des Isomorphismus im Lichte der neuesten wissenschaftlichen Errungenschaften betrachten.

I. Bildungsweise und Natur der festen Lösungen.

1. Geschichtliches.

Die Lehre von den festen Lösungen ist vor siebzehn Jahren entstanden und ist, wie so viele andere Theorien der modernen physikalischen Chemie von J. H. van 't Hoff begründet worden (3). Ja, selbst der Name und der Begriff „feste Lösung" wurden von dem holländischen Großmeister neu geschaffen (4).

Um das anomale kryoskopische Verhalten einiger Lösungen zu erklären (5), nahm er an, daß sich aus ihnen beim Erstarren anstatt des reinen Lösungsmittels homogene Mischkristalle

des Lösungsmittels mit dem gelösten Stoffe ausscheiden. Derartige Gebilde waren schon seit längerer Zeit in den sogenannten „isomorphen Mischungen“ bekannt. Van 't Hoff betonte, daß solche homogene kristallinische Mischungen als feste Lösungen betrachtet werden können.

So zweckmäßig die Einführung solch eines neuen Begriffes war, so begegnete diese Theorie doch zahlreichen heftigen Widersprüchen. Es ist nicht zu leugnen, daß hierbei auch die Wahl des Namens erheblich mitwirkte. Dieser Name, welcher die gewöhnten Vorstellungen gewissermaßen verletzte, stieß zuerst viele ab, erweckte einerseits Mißtrauen und Widerspruch, regte aber anderseits lebhaftes Interesse und Diskussionen an, welche zu einer tieferen Erforschung des Gebietes führten, so daß er im Grunde viel eher von Nutzen als von Nachteil war. Ein ähnliches Schicksal haben später Lehmanns „flüssige Kristalle“ gehabt.

Daß der Begriff „Lösung“ sich auch auf homogene feste Komplexe übertragen läßt, ist jedoch klar. Definiert man die Lösungen, wie üblich, als „homogene Stoffe, deren Zusammensetzung und deren physikalische Eigenschaften sich unter Beibehaltung der Homogenität in kontinuierlicher Weise ändern können“, so ist es sofort ersichtlich, daß diese Definition von dem Aggregatzustande keineswegs abhängig ist, und daß es ebensogut, wie es flüssige und gasförmige Lösungen gibt, auch feste Lösungen geben kann, indem u. a. die obenerwähnten Mischkristalle

der obigen Definition tatsächlich vollkommen entsprechen (6).

Allerdings kann man erwarten, daß das Existenzbereich der festen Lösungen ein viel beschränkteres als bei den anderen Aggregatzuständen sein muß; eine solche Beschränkung findet man ja schon beim Übergange vom gasförmigen zum flüssigen Zustand. Während alle Gase sich in allen Verhältnissen mischen, und diese Mischbarkeit von der chemischen Natur der Stoffe ganz unabhängig ist, macht sich letzteres Moment für die Bildung flüssiger Lösungen schon ziemlich stark geltend. Es genügt jedoch im allgemeinen eine gewisse, nicht zu strenge Analogie zweier Substanzen, um eine unbeschränkte Mischbarkeit im flüssigen Zustande zu bedingen.

Um jedoch die Bildung fester Lösungen auch nur in beschränkten Verhältnissen zu ermöglichen, bedarf es im allgemeinen einer viel tiefgehenderen Ähnlichkeit im chemischen Verhalten. Auf den erforderlichen Grad dieser chemischen Analogie werden wir später eingehender zurückkommen.

2. Diffusionserscheinungen im festen Zustande.

Wenden wir uns zunächst einer fundamentalen Frage zu. Alle gasförmigen und flüssigen Lösungen bilden sich durch Diffusionsvorgänge; sind die Mischkristalle und andere ähnliche Gebilde wirklich als feste Lösungen anzusehen, so ist auch im festen und kristallinischen Zustande

die Möglichkeit solcher Diffusionsprozesse anzunehmen. Diese Möglichkeit ist mehrfach bestritten worden, doch, wie mir scheint, wohl mit Unrecht.

Schon in seiner grundlegenden Abhandlung wies van 't Hoff auf mehrere Fälle hin, bei denen Diffusion in kristallinischen Systemen stattfindet.

Werden z. B. Porzellangegenstände in Graphit erhitzt, so schließen dieselben nach einer gewissen Zeit merkliche Mengen von Kohlenstoff ein ([7]).

Es sei ferner die in erster Linie von Roberts-Austen studierte Diffusion bei Metallegierungen und das Eindringen des Kohlenstoffs in das Eisen bei der Darstellung des Zementstahls erwähnt, wobei sich sogar die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, die für die Flüssigkeitsdiffusion Geltung haben, wiederfinden ([8]).

Auch beim galvanischen Niederschlagen eines Metalls auf einem anderen werden Vorgänge beobachtet, welche ein Auflösen und Fortdiffundieren eines Metalls im anderen erkennen lassen.

Eine wichtige Stütze für die Annahme von Diffusionsprozessen im festen Zustande ist die Tatsache, daß die elektrische Leitfähigkeit mancher fester Stoffe, wie z. B. des Glases und der sogenannten Nernstschen Glühkörper unzweifelhaft elektrolytischer Natur ist ([9]).

In dieser Hinsicht besonders beweiskräftig ist die von Haber untersuchte Leitfähigkeit des Porzellans: das Aluminiumsilikat, welches die Haupt-

masse bildet, ist nichtleitend, und das Leitvermögen rührt von den in fester Lösung befindlichen Alkalisilikaten her. Es ist Haber sogar der Nachweis gelungen, daß hierbei das Gesetz von Faraday seine Gültigkeit bewahrt.

Es sei endlich auf das von Spring u. a. beobachtete Stattfinden chemischer Reaktionen in festen Systemen hingewiesen ([10]).

Gegen solche und ähnliche Tatsachen führt man von gegnerischer Seite ([11]) die Existenz der zahlreichen Schichtkristalle verschieden gefärbter Stoffe an, wie sie sich in der Natur bei Mineralien vorfinden und künstlich dargestellt werden können, bei welchen die Trennungsflächen sich selbst durch Jahrhunderte unverändert erhalten. Die Beweiskraft eines solchen Arguments darf aber nicht überschätzt werden. Daß die Diffusion bei festen Körpern und besonders bei starren Kristallen in den meisten Fällen mit so ungeheurer Langsamkeit vor sich geht, daß sie sich praktisch unserer Beobachtung entzieht, ist unbestreitbar. Daraus folgt aber nicht, daß die Möglichkeit von Diffusionsvorgängen im festen Zustande ganz ausgeschlossen werden müsse; die oben angeführten Beispiele zeigen vielmehr, daß man derartige Erscheinungen unter bestimmten günstigen Bedingungen auch tatsächlich beobachten kann.

Es ist ja bekannt, daß selbst zwischen zwei Flüssigkeiten wie Schwefelsäure und Wasser, die doch eine starke Neigung besitzen sich zu vermischen, eine scharfe Trennungsfläche, wenn ein-

mal hergestellt, sehr lange Zeit hindurch unverändert bleiben kann.

Im allgemeinen gehen alle Vorgänge im festen Zustande mit enormer Langsamkeit vor sich, und metastabile Systeme können sich praktisch unendlich lange erhalten. So kommen in der Natur z. B. ungeheure Mengen von Aragonit, der metastabilen Modifikation des Kalziumkarbonats, vor, welche seit Jahrhunderten oder Jahrtausenden bestehen, ohne sich in den stabilen Kalkspat umzuwandeln, und doch würde wohl keiner behaupten, daß hier die Grundsätze der Phasenlehre ihre Gültigkeit verlieren ([12]).

Ein weiterer wichtiger Beweisgrund ist meiner Meinung nach aus den neueren Untersuchungen von O. Lehmann u. a. zu entnehmen. Zu den kristallinischen Lösungen, den Mischkristallen, sind nunmehr auch die homogenen Mischungen zweier anisotroper Flüssigkeiten hinzuzurechnen, bei welchen das Diffusionsvermögen sogar ein sehr bedeutendes ist. Da nun zwischen den flüssigen, fließenden und starren Kristallen ein kontinuierlicher Übergang anzunehmen ist ([13]), so kann man dem Kristallzustande das Diffusionsvermögen nicht prinzipiell absprechen; vielmehr wird dasselbe im allgemeinen vorhanden sein und mit zunehmender Starrheit allmählich kleiner werden.

Aus dem Vorhandensein der Diffusion muß man dann notwendigerweise auf die Existenz der entsprechenden Bewegungsursachen schließen, d. h.

auf eine Lösungstension und auf einen osmotischen Druck. „Wohl wird (wie schon van 't Hoff bemerkte) die direkte Bestimmung dieses Druckes kaum möglich sein, was bei dem diesbezüglich zwischen Gasen und flüssigen Lösungen bestehenden Unterschied nicht befremden kann; jedoch wird dadurch der Wert des betreffenden Druckes bei festen Lösungen als Rechengröße nicht beeinflußt."

Noch in einem weiteren Punkte ähnelt das Verhalten der festen homogenen Gemische demjenigen der flüssigen Lösungen. Es ist bekannt, daß eine nur geringe Menge einer Beimengung häufig sehr erhebliche Änderungen der physikalischen Eigenschaften einer Flüssigkeit mit sich bringt. So sind z. B. Wasser und flüssiger Chlorwasserstoff zwei den elektrischen Strom fast nichtleitende Stoffe; es genügt jedoch schon die geringste Spur von Chlorwasserstoff, um das Leitungsvermögen des Wassers bedeutend ansteigen zu lassen.

Ein solcher Fall ist nunmehr auch bei festen Lösungen mit Sicherheit festgestellt worden, und zwar durch die schon zitierte Arbeit von Haber; kleine Mengen von Alkalisilikaten erhöhen das elektrische Leitvermögen des Aluminiumsilikats in enormer Weise.

Fälle, wo derartige gewaltige Änderungen anderer physikalischer Eigenschaften eines festen Körpers durch kleine Beimengungen verursacht werden, sind schon mehrfach bekannt.

Eilh. Wiedemann und E. C. Schmidt fanden, daß reine Oxyde oder Salze unter der Einwirkung der sogenannten Kanalstrahlen nicht merklich leuchten, wohl aber ihre Gemische, besonders nach dem Glühen ([14]).

Endlich will ich erwähnen, daß nach Bunte das Leuchtvermögen des erhitzten Thoriumoxyds durch Zusatz von 1 Prozent Ceriumoxyd bis auf das 40fache erhöht wird, d. h. auf einen Betrag, welcher das Leuchtvermögen des reinen Ceriumoxyds mindestens um das 10fache übersteigt. Da nun L. Wöhler bewiesen hat, daß geglühte Metalloxyde feste Lösungen liefern können, so liegt die Annahme nahe, daß auch hier die Ursache jener sprungweisen Änderung in der Bildung fester Lösungen zu suchen ist ([15]).

3. Bildung fester Lösungen aus anderen Phasen.

Daß die Mischkristalle als homogene Phasen veränderlicher Zusammensetzung allgemein als Lösungen aufzufassen sind, geht aus dem Gesagten unzweideutig hervor; daß ferner die für flüssige und gasförmige Lösungen abgeleiteten Theoreme der Phasenlehre sich ebenfalls auf die Mischkristalle übertragen lassen, haben gleichzeitig und unabhängig Bakhuis Roozeboom und ich vielfach theoretisch dargelegt und experimentell nachgewiesen ([16]). Diesbezügliche Erörterungen würden uns hier zu weit führen.

Nur über die allgemeine Bildungsweise der

festen Lösungen wollen wir hier einiges bemerken. Die bisher studierten Mischkristalle waren fast ausnahmslos in der Weise dargestellt, daß sie sich aus einer flüssigen Phase, sei es aus der reinen Schmelze der beiden Komponenten oder aus der Lösung in einem dritten Lösungsmittel, ausgeschieden hatten.

Daß eine Bildung von Mischkristallen aus einer gasförmigen Phase, d. h. durch Sublimation möglich ist, habe ich zuerst betont und dann gemeinschaftlich mit Padoa experimentell nachgewiesen. Gemische von Azobenzol und Stilben, von $HgBr_2$ und HgJ_2, sowie von $HgCl_2$ und HgJ_2 lieferten, im zugeschmolzenen und evakuierten Rohr auf Temperaturen unter dem Schmelzpunkt der betreffenden Gemische erhitzt, Sublimate, welche aus homogenen Mischkristallen bestanden ([17]).

Feste Lösungen können ferner auch aus anderen festen Phasen direkt entstehen; Umwandlungen von Mischkristallen in solche verschiedener Kristallform und Zusammensetzung waren seit langem bekannt, und schon im Jahre 1891 hatten Bellati und Lussana hervorgehoben, daß der Umwandlungspunkt eines polymorphen Körpers durch Zusatz eines isomorphen Stoffes verändert wird; außerdem hatten sie mit Recht auf die Analogie dieser Änderung mit der Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Flüssigkeit durch gelöste Stoffe hingewiesen ([18]).

Ein besonders elegantes Beispiel für die Ent-

stehung einer festen Lösung durch chemische Umwandlung eines festen Stoffes ist folgendes. Ciamician und Silber hatten beobachtet, daß o-Nitrobenzaldehyd unter dem Einfluß des Sonnenlichtes eine interessante intramolekulare Umwandlung erleidet, durch die er in o-Nitrosobenzoësäure übergeht:

$$C_6H_4\begin{matrix} / CHO \\ \backslash NO_2 \end{matrix} \rightarrow C_6H_4\begin{matrix} / COOH \\ \backslash NO \end{matrix} .$$

Hierbei bilden sich zuerst grünblaue Kristalle, welche später weiß werden.

Lobry de Bruyn und Jungius konnten nachweisen, daß die grünen Kristalle feste Lösungen der Nitrosäure in dem Nitroaldehyd darstellen; übersteigt der Gehalt desselben einen gewissen Betrag, so zersetzen sie sich. Ich konnte tatsächlich später feststellen, daß die beiden Stoffe sich in flüssigem Zustand praktisch nicht lösen, so daß die auf obige Weise dargestellten festen Lösungen schon von Anfang an übersättigt sind. (Über die Farbe dieser festen Lösungen s. weiter unten.) ([19])

4. Verdünnte feste Lösungen. Anwendbarkeit der allgemeinen Lösungsgesetze.

Gehen wir nun zu der anderen Hauptfrage über, ob bei solchen festen Lösungen die allgemeinen Gesetze der verdünnten flüssigen Lösungen ihre Gültigkeit bewahren, wie es von van 't Hoff behauptet wurde!

Gegen diese Annahme wurden von mehreren Seiten, besonders aber von F. W. Küster und Bod-

länder Bedenken erhoben; hierauf entspann sich eine ziemlich lange und heftige Polemik zwischen den beiden eben genannten Forschern einerseits, Garelli und mir andererseits ([20]). Seitdem sind einige Jahre verflossen, und inzwischen haben sich die meisten hervorragenden Fachgenossen, darunter Ostwald, Bakhuis Roozeboom, Duhem, Doelter u. a. zugunsten unserer Auffassung ausgesprochen ([21]). Eine besondere Genugtuung hat mir das letzte Heft des Ostwaldschen Lehrbuches der allgemeinen Chemie gebracht, in dem die Angelegenheit eine breite und eingehende Behandlung findet.

Es ist von vornherein leicht einzusehen, daß sich bei festen Lösungen ein wichtiger Grund der einfachen Gültigkeit der allgemeinen Lösungsgesetze widersetzen wird. Diese Gesetze sind ja Grenzgesetze, welche nur unter gewissen Bedingungen Geltung haben. So darf man entweder über eine Wand verfügen, welche nur für einen der beiden Bestandteile durchlässig ist, oder es muß möglich sein, eine Zustandsänderung zu verwirklichen, bei der praktisch nur einer der beiden Stoffe in die neugeschaffene Phase übergeht.

Diese Bedingungen, die sich bei flüssigen Mischungen ziemlich oft wiederfinden, werden sich dagegen bei Mischkristallen nur selten verwirklichen lassen. Mischkristalle bilden sich nämlich fast ausnahmlos zwischen Stoffen, die eine größere chemische Ähnlichkeit zeigen; solche weisen aber im allgemeinen für die meisten physikalischen

Eigenschaften, wie Dampfdruck, Löslichkeit usw., Zahlenwerte auf, die untereinander wenig verschieden oder wenigstens von derselben Größenordnung sind.

Trotzdem ist es in mehreren Fällen gelungen, eine sehr befriedigende Bestätigung der Lösungsgesetze festzustellen.

5. Dampfdruck fester Lösungen.

Eine der fundamentalen Eigenschaften der flüssigen Lösung ist bekanntlich die Verminderung des Dampfdruckes des Lösungsmittels; sie ist der Menge des aufgelösten Stoffes proportional. Es wird von größtem Wert sein, zu untersuchen, ob das gleiche Verhalten sich auch bei festen Lösungen wiederfindet.

Schon in seiner grundlegenden Abhandlung konnte van 't Hoff einige Fälle aufweisen, welche eine Andeutung hierfür liefern. C. v. Hauer ([22]) hatte beobachtet, daß, während Kristalle des reinen wasserhaltigen unterschwefelsauren Bleis leicht verwittern, solche, die kleine Mengen der entsprechenden Strontian- und Barytsalze als isomorphe Mischungen enthalten, unter gleichen Bedingungen blank bleiben, was mit Wahrscheinlichkeit auf einen geringeren Dampfdruck schließen läßt. Ebenso verhält sich Eisenalaun bei isomorpher Beimischung von Tonerdealaun und anderen Salzen.

Dieser wichtige Punkt wurde später eingehender und quantitativ von R. Hollmann unter-

sucht, welcher Mischkristalle von verschiedenen Alaunen und Vitriolen als Beobachtungsmaterial benutzte. Er fand, daß kleine Mengen isomorpher Beimischungen in allen Fällen die Dampfspannung des in überwiegender Menge vorhandenen Kristallhydrats (d. h. des festen Lösungsmittels) erniedrigen, auch wenn die Dampfspannung des zugesetzten Stoffes in reinem Zustande größer ist als die des Lösungsmittels ([23]).

Hier handelt es sich eigentlich nicht um binäre, sondern um ternäre Systeme; noch wichtiger sind, wegen ihrer Einfachheit, die Untersuchungen von Speranski über die Dampfspannung reiner Schmelzen. Aus Versuchen an Mischungen von Naphtalin und β-Naphtol und von p-Dichlor- mit mit p-Chlorbrom- und p-Dibrombenzol konnte er schließen, daß „die die flüssigen Lösungen regierenden Gesetzen auch auf die isomorphen Mischungen anwendbar sind" ([24]).

6. Kryoskopische Messungen. Quantitative Ergebnisse.

Man kann -noch andere Fälle angeben, in denen die Übereinstimmung des Experiments mit der Theorie eine quantitativ sehr befriedigende ist, und die somit die besten Bestätigungen der van 't Hoffschen Theorie bilden.

Wie schon gesagt, wurde diese Theorie von ihrem Schöpfer zunächst dazu aufgestellt, um gewisse abnorm kleine Gefrierpunkterniedrigungen zu erklären, welche einige organische Stoffe in

Lösungsmitteln zeigen, die mit ihnen isomorph oder sonst nahe verwandt sind.

Van 't Hoff betonte zunächst, daß solche Anomalien in Fällen vorkommen, wo eine analoge chemische Konstitution zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoffe das Zusammenkristallisieren beider sehr wahrscheinlich macht.

Die ersten typischen Beispiele waren die von Eykman studierten Lösungen von m-Kresol in Phenol, dann nach Versuchen von Paternò Thiophen, Pyridin und Piperidin in Benzol. Diesen Fällen könnte man noch die von Magnanini beobachtete Anomalie von Pyrrol in Benzol anschließen ([5]). Daß Benzol durch Kristallisation nicht von Thiophen zu befreien ist, wußten ja die Chemiker schon seit einigen Jahren; von Phenol und Kresol war das gleiche bekannt.

Durch eine einfache graphische Darstellung zeigte nun van 't Hoff, daß unter der Annahme, daß auch der Dampfdruck des festen Lösungsmittels durch die Anwesenheit des mitkristallisierenden Stoffes vermindert wird, Gefrierpunktserniedrigungen zu erwarten sind, die hinter den normalen an Betrag zurückbleiben; ja, daß wenn die Konzentration und somit die Dampfdruckverminderung bei der festen Lösung, größer als bei der flüssigen ist, sogar Erhöhungen vorauszusehen sind. Letztere Forderung hat man tatsächlich später bei zahlreichen isomorphen Gemischen erfüllt gefunden ([25]).

Beckmann schlug daraufhin vor, für diesen

Fall eine Gleichung anzuwenden, die er für eine analoge Erscheinung abgleitet hatte, nämlich für die Siedepunktserhöhungen der Lösungen von Stoffen, deren Flüchtigkeit von derjenigen des Lösungsmittels wenig verschieden ist; diese Gleichung kann in etwas abgeänderter Form folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\alpha = \frac{C_{\text{fest}}}{C_{\text{flüssig}}} = 1 - \Delta \frac{w}{0{,}02\,T^2}. \; (^{26})$$

Wie ich gezeigt habe, ist diese Gleichung auch auf graphischem Wege leicht abzuleiten, und ist streng gültig, wenn die van 't Hoffsche Annahme sich nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ verwirklicht; d. h. wenn die gleiche Menge des gelösten Stoffes die gleiche Dampfdruckverminderung bei der festen, wie bei der flüssigen Lösung hervorruft.

Es ist weder leicht noch einfach, diese Vermutung experimentell zu prüfen; besonders schwierig ist es, Stoffpaare herauszufinden, für welche analytische Trennungsmethoden genügender Genauigkeit existieren. Es liegt aber eine Reihe von quantitativen Bestimmungen vor, welche nach einer zuerst von van Bijlert entworfenen Methode ausgeführt wurden.

Bisher sind vier Spezialfälle genauer untersucht, und zwar zwei von Beckmann (Thiophen in Benzol, Jod in Benzol) und zwei von mir (Piperidin in Benzol, Jodoform in Bromoform); in allen Fällen ergaben sich ganz befriedigende Resultate, indem die direkt ermittelten Verteilungskoeffi-

zienten $a = \frac{C_{fest}}{C_{flüssig}}$ mit den aus der obigen Beckmannschen Gleichung berechneten Werten, innerhalb der Versuchsfehler, recht gut übereinstimmen.

So fand man bei Jod in Benzol: a (gefundener Mittelwert): 0,36; aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechnet: 0,33.

Bei Thiophen in Benzol: gef. 0,42; ber. 0,405.

Bei Piperidin in Benzol: gef. 0,11; ber. 0,10.

Bei Jodoform in Bromoform: gef. 0,36; ber. 0,345.

In einigen anderen von Garelli und mir untersuchten Fällen, bei denen die analytischen Methoden weniger genau waren, wurde wenigstens eine qualitative Übereinstimmung mit Sicherheit festgestellt ([27]).

7. Der Verteilungssatz.

Als weiterer Einwand gegen die Lehre von den festen Lösungen wurde unlängst wiederum von F. W. Küster geltend gemacht, daß der Verteilungskoeffizient zwischen einer kontinuierlichen Reihe von Mischkristallen und den entsprechenden flüssigen Schmelzen oder Lösungen in einem dritten Lösungsmittel nicht konstant bleibt. Ich will auf diese neueren Arbeiten von Küster und seinen Mitarbeitern genauer eingehen ([28]).

Die genannten Forscher gehen z. B. von p-Dichlor- und p-Dibrombenzol, die streng isomorph sind, aus und stellen eine ganze Reihe Mischkristalle verschiedener Zusammensetzung dar; diese Misch-

kristalle werden dann mit wasserhaltigem Alkohol geschüttelt.

Der Teilungskoeffizient $C_{Bodenkörper} / C_{Lösung}$ ist für keine der beiden Komponenten konstant; ist eine Komponente stark in Überschuß, so wächst ihr Koeffizient mit steigender Konzentration. Küster meint, daß dieses Verhalten gegen die Anwendbarkeit der Lösungsgesetze auf isomorphe Mischungen spricht; es ist aber unschwer einzusehen, daß diese Meinung unzutreffend ist.

Der Verteilungssatz ist in der Tat kein strenges Naturgesetz und besitzt durchaus keine unbeschränkte Gültigkeit. Ihm liegt nur eine Erfahrungsregel zugrunde, deren Anwendbarkeit dieselben Grenzen wie die Gas- und Lösungsgesetze hat; d. h. ihre Gültigkeit ist auf Systeme beschränkt, die den betreffenden Stoff in geringer Konzentration enthalten. Küster arbeitet dagegen mit sehr konzentrierten Mischungen; die verdünnteste enthält z. B. schon mehr als 13 Prozent Dichlorbenzol; die nächstliegende 30 Prozent. Hierbei nimmt der Teilungskoeffizient von 11.5 bis 14.3 zu; die Abweichung scheint angesichts der enormen Konzentrationsdifferenzen nicht sehr groß.

Es ist aber leicht zu verstehen, daß die Gültigkeit des Verteilungssatzes aufhört und aufhören muß, sobald einer der Bestandteile die Hälfte oder sogar Dreiviertel einer kristallinischen Phase ausmacht. Betrachten wir die Gesamtheit der festen und flüssigen Lösungen beider Stoffe, z. B. von 100% Dichlor- bis 100% Dibrombenzol. Wie

oben gesagt, sind die Zusammensetzungen der bei jeder Temperatur erstarrenden Schmelzen und der sich aus ihnen ausscheidenden Mischkristalle durch zwei koniugierte Kurven darzustellen, die nur in den beiden Endpunkten und in den möglicherweise vorhandenen Maximum- und Minimumpunkten zusammenfallen.

Es ist ohne weiteres klar, daß die Regel von der Konstanz des Teilungskoeffizienten nur für die beiden extremen Stücke dieses Kurvenpaares befriedigt werden kann; d. h. nur dort, wo die Kurven mit genügender Annäherung als zwei divergierende Gerade angesehen werden können ([29]).

Hieraus geht deutlich hervor, daß die Untersuchungen von Küster gar keinen Beweis gegen die van 't Hoffsche Theorie erbringen.

8. Bildungswärme fester Lösungen.

Es darf endlich ein wichtiges Argument nicht außer acht gelassen werden, welches sich u. a. aus Untersuchungen von Sommerfeldt und Kurnakow ergibt.

Sind Mischkristalle wirklich als feste Lösungen zu betrachten, so darf man erwarten, daß ihre Entstehung von einer Energieänderung begleitet wird. Als Volumenergie wird sich diese Änderung nicht oder nur in geringfügigem Umfang äußern, da isomorphe Stoffe gleiche oder wenig verschiedene Molekularvolumina aufzuweisen pflegen. Wohl darf man aber das Auftreten einer Wärmetönung,

einer Lösungswärme im Kristallzustande erwarten. Sommerfeldt hat diese Frage einer experimentellen Prüfung unterworfen, indem er einerseits die Lösungswärme (in Wasser) eines Mischkristalls, andererseits diejenige eines gleichzusammengesetzten groben Gemenges der beiden Salze vom gleichen Verhältnis sorgfältig bestimmte. Bei isomorphen Mischungen von Kalium- und Ammoniumsulfat konnte er eine beträchtliche Differenz zwischen beiden Werten und somit das Vorhandensein einer Mischungswärme nachweisen ([30]).

Dasselbe wurde von Kurnakow bei Gemischen von KCl + NaCl, KBr + NaBr, KJ + NaJ gefunden. Diese Mischungswärmen sind negativ, während Sommerfeldt bei seinen Versuchen positive Werte fand.

Die Existenz einer negativen Mischungswärme ist ferner daraus mit Sicherheit abzuleiten, daß in den Fällen von beschränkter Mischbarkeit die Konzentration der gesättigten festen Lösung mit sinkender Temperatur im allgemeinen abnimmt, wie es z. B. bei den festen Lösungen von Kohlenstoff und Eisen (Martensit) und bei Metallegierungen genau festgestellt wurde ([31]).

Von Bodländer war die Vermutung ausgesprochen worden, daß bei der Bildung fester Lösungen, wie z. B. bei der Ausscheidung von mit Jod versetzten Benzolkristallen, Adsorptionserscheinungen eine maßgebende Rolle spielen können. Diese Vermutung ist nicht bestätigt

worden; das ganze Verhalten der meisten Mischkristalle spricht gegen sie, denn der für Adsorptionen charakteristische Einfluß der Oberflächenwirkungen ist bei ihnen nicht bemerkbar.

Daß zwischen den beiden Arten von Vorgängen, den festen Lösungen und den Adsorptionen, auch Zwischenstufen existieren können, ist jedoch wahrscheinlich. Als solche lassen sich vielleicht die Hydrate veränderlicher Zusammensetzung, wie das von Tamman studierte Magnesiumplatincyanür und die geheimnisvollen Zeolithe, vielleicht auch der Palladiumwasserstoff deuten. Tatsächlich sind hier Verzögerungserscheinungen und auch wirkliche Hysteresisfälle beobachtet worden ([32]).

9. Feste Lösungen und Verbindungen.

Nachdem wir nunmehr erkannt haben, daß die homogenen kristallinischen Mischungen als Lösungen zu betrachten sind, drängt sich uns eine Frage auf, die für die flüssigen Lösungen schon lange Zeit diskutiert wird, ob nämlich der Lösungsvorgang rein physikalischer oder chemischer Natur sei, oder mit anderen Worten, ob die Lösungen als Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen aufzufassen seien.

Bis vor einem Vierteljahrhundert herrschte fast unbeschränkt bei Physikern und Chemikern die Meinung, daß der Auflösungsvorgang als ein chemischer Prozeß zu betrachten sei, d. h. daß

die Auflösung durch Betätigung chemischer Verwandtschaftskräfte zustande kommt und daß die Lösungen flüssige, unbeständige Verbindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem darstellen.

Ein plötzlicher Wechsel trat aber ein, als van 't Hoff seine allgemeine Theorie der Lösungen schuf, welche auf der tiefgehenden Analogie zwischen Gasen und verdünnten Lösungen basiert. Von diesem Standpunkte aus muß die Auflösung als ein Vorgang rein physikalischer Natur erscheinen.

Welcher Chemiker hat nicht jene denkwürdigen Diskussionen auf der Versammlung der British Association in Leeds im Jahre 1890 in Erinnerung, welche sich zu einem hartnäckigen, spannenden Kampf zwischen den Anhängern der neuen Theorie und denjenigen der alten Hydrattheorie zuspitzten? Aus dem Kampfe ging die neue Lehre alsbald als glorreicher Sieger hervor und hat sich als ein Forschungsmittel erwiesen, wie es wirksamer und umfassender kaum gedacht werden kann.

Sobald man aber die Forschungen vertiefte und von den verdünnten Lösungen, welche dem idealen Schema van 't Hoffs fast genau entsprechen, zum Studium der konzentrierteren Lösungen überging, da machte sich der Einfluß des lösenden Mediums mehr und mehr geltend. Dann folgten Untersuchungen an nichtwässrigen Lösungsmitteln, und es darf nunmehr als bewiesen gelten, daß es indifferente Mittel nicht gibt. Eine

Rückkehr zur chemischen Theorie macht sich immer deutlicher bemerkbar.

Kurz, die Zeit hat auch hier zwischen den beiden extremen Standpunkten ausgleichend und versöhnend gewirkt. So hat sich einer der namhaftesten Forscher auf diesem Gebiete, P. Walden, vor kurzem folgendermaßen geäußert: „Vor zwei Jahrzehnten schien es, daß eine chemische Lösungstheorie in direktem Gegensatze zu einer physikalischen Lösungstheorie steht; heute erweist sich die erstere als eine Ergänzung der letzteren und diese als eine Stütze der ersteren. Heute sind es gerade hervorragende Vertreter der modernen Lösungstheorie, welche einer chemischen Deutung des Lösungsphänomens zuneigen, bzw. die Bildung und Existenz von Molekularverbindungen zwischen Solvens und gelöstem Körper als möglich und höchst wahrscheinlich voraussetzen." ([33])

Ich möchte nun für die festen Lösungen fast das Gleiche wiederholen. Bis vor kurzem schien die rein physikalische Auffassung der Mischkristalle unanfechtbar; es schien, als ob zwischen Mischkristallen und Doppelsalzen (dieses Wort im weitesten Sinne gebraucht) eine scharfe prinzipielle Trennung zu machen sei, und daß isomorphe Stoffe keine Additionsverbindungen zu geben vermöchten ([34]). Ich muß zugeben, daß ich selbst davon fest überzeugt war.

Zwar tauchten hier und da vereinzelte Fälle auf, deren Erklärung nicht befriedigend und einwandsfrei erschien. Ich brauche nur z. B. an die

Frage nach der Natur des Dolomits zu erinnern, welcher nach seiner Kristallform als isomorphe Mischung des Kalzits und des Magnesits aufzufassen wäre, während die ziemlich konstante Zusammensetzung nach stöchiometrischen Verhältnissen dazu führte, ihn als ein mit seinen Bestandteilen isomorphes Doppelsalz zu interpretieren.

Dann wurden Systeme bekannt, bei denen je nach den verschiedenen äußeren Bedingungen feste Lösungen oder Additionsverbindungen auftreten können. Ich erwähne vor allen die von Adriani studierten Mischungen der rechts- und linksdrehenden Kampheroxime; hier scheiden sich aus der Schmelze Mischkristalle aus, welche sich dann bei niedrigerer Temperatur zu razemischen Verbindungen umwandeln.

Diesem Typus gehören auch nach Roozeboom die Eisen-Kohlenstofflegierungen an: auch hier scheidet sich aus den Schmelzen die feste Lösung „Martensit" aus, welche bei sinkender Temperatur in das Carbid „Cementit" übergeht ([35]).

Hier bleiben aber die Existenzgebiete der verschiedenen Kristallarten scharf getrennt, und es entsteht auch zwischen den Begriffen „feste Lösung" und „Verbindung" keine Verwirrung. Es bleibt somit das charakteristische Merkmal vorhanden, daß sich längs der Schmelz- oder Umwandlungskurven der Verbindungen feste Phasen unveränderlicher Zusammensetzung und nur aus den Schmelzen der Mischkristalle Phasen veränderlicher Zusammensetzung abscheiden.

10. Die neueren Untersuchungen über Metallegierungen und ihre Ergebnisse.

In letzter Zeit haben unsere Kenntnisse über diese Erscheinungen eine außerordentliche Vermehrung erfahren, welche wir in erster Linie den bahnbrechenden Untersuchungen G. Tammanns und seiner Schüler verdanken ([36]). Unter den ca. 140 untersuchten Metallpaaren bilden sich bei mehr als 70 Mischkristalle, und wenigstens bei 30 findet man im Schmelzdiagramm gleichzeitig und nacheinander Verbindungen und feste Lösungen. Selbst das erwähnte Merkmal der Verbindungen verschwindet mitunter, so daß feste Stoffe entstehen, die uns zuerst im Zweifel lassen, ob man es mit Verbindungen oder mit Mischkristallen zu tun hat.

Um die Frage auch nur ganz kurz klarlegen zu können, führe ich hier die Haupttypen der bisher bekannten Schmelzdiagramme auf.

Fall I. Die Bestandteile geben weder Verbindungen noch Mischkristalle. Das Schmelzdiagramm besteht aus zwei Kurvenästen, die sich beim eutektischen Punkt schneiden.

Fall II. Die Bestandteile geben eine Verbindung, aber keine Mischkristalle. Schmilzt die Verbindung unzersetzt, so haben wir Unterfall IIa, d. h. drei Äste, die sich in zwei eutektischen Punkten schneiden; der mittlere Ast, welcher sich auf die Kristallisation der Verbindung bezieht, weist einen Maximumpunkt auf, dessen

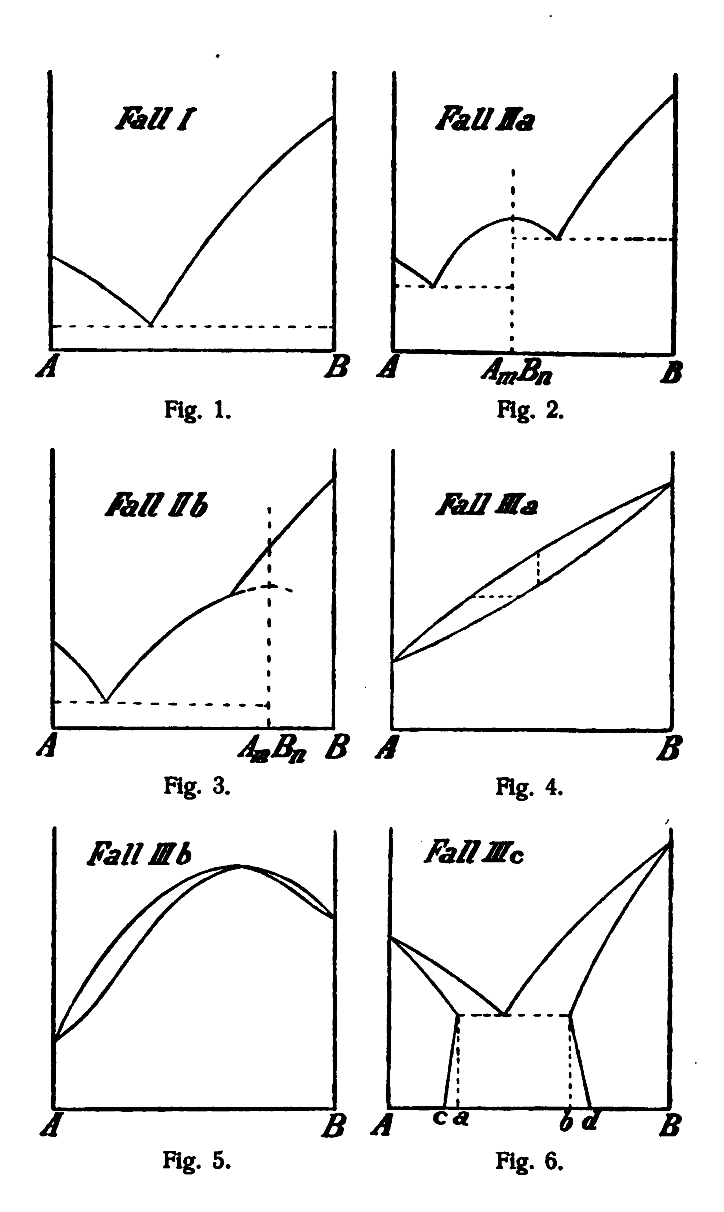


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

Abscisse die Zusammensetzung des Additionsprodukts angibt.

Zersetzt sich dagegen die Verbindung beim Schmelzen, so ergibt sich Unterfall IIb, ebenfalls mit drei Ästen; es gibt aber kein Maximum mehr, sondern nur einen eutektischen und einen Knickpunkt.

In allen vorstehenden Fällen scheiden sich feste Phasen unveränderlicher Zusammensetzung aus.

Fall III. Es bilden sich feste Lösungen. Findet dies in allen Verhältnissen statt, so können die Schmelztemperaturen sämtlich zwischen den beiden Endpunkten liegen (IIIa), oder ein Maximum (IIIb) oder ein Minimum aufweisen. Besteht in der Mischkristallreihe eine Lücke, so hat man z. B. Unterfall IIIc, welcher sich vom Typus I nur dadurch unterscheidet, daß hier, wie in allen zum Fall III gehörigen Typen, sich veränderliche feste Phasen ausscheiden. Wie bekannt, muß man hier neben der Erstarrungskurve noch eine Schmelzkurve zeichnen, welche einerseits die Beginn- und Endpunkte der Kristallisation, andrerseits die Zusammensetzung der koexistierenden flüssigen und festen Phasen geben. Die zwei Kurven können, wie schon oben gesagt, nur in den Endpunkten, wo sich reine chemische Individuen ausscheiden, und in den eventuell vorhandenen Maxima oder Minima zusammenfallen.

Dies sind selbstverständlich nur die einfachsten Typen, aus welchen sich jedoch alle möglichen verwickelteren Fälle leicht ableiten lassen.

Bei den Untersuchungen Tammanns sind nun Fälle aufgefunden worden, welche sich unter diese Typen nicht einordnen lassen, und wir sind daher gezwungen, bei ihnen die Existenz von Additionsverbindungen anzunehmen, welche mit ihren Bestandteilen Mischkristalle geben.

11. Verbindungen veränderlicher Zusammensetzung.

Ein typisches Beispiel dafür wurde zuerst von Meerum Tervogt (im Institut von Bakhuis

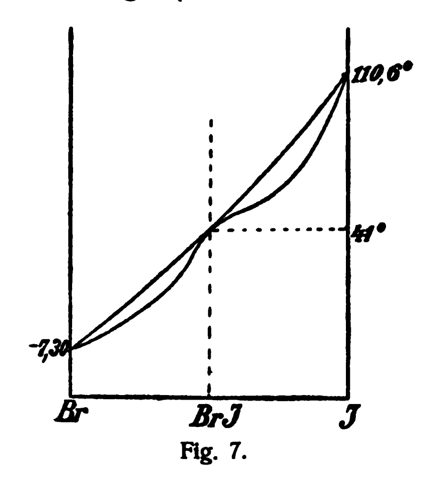


Fig. 7.

Roozeboom) aufgefunden, und zwar beim System: Brom + Jod. Die Schmelz- und Erstarrungskurven liefern das in Fig. 7 gezeichnete Bild. Es findet somit Mischkristallbildung in allen Verhältnissen statt; da aber die beiden Kurven in einem Punkte, welcher der Zusammensetzung *BrJ* scharf ent-

spricht, zusammenfallen, so muß man nach dem Obengesagten die Existenz einer wirklichen Verbindung *BrJ* annehmen, welche mit den beiden reinen Bestandteilen isomorph ist. Ein ähnlicher Fall wurde später von Grube (bei Tammann) bei den Legierungen *Mg* + *Cd* beobachtet ([37]).

Ein noch merkwürdigeres Verhalten wurde bei mehreren Legierungen festgestellt. Man findet

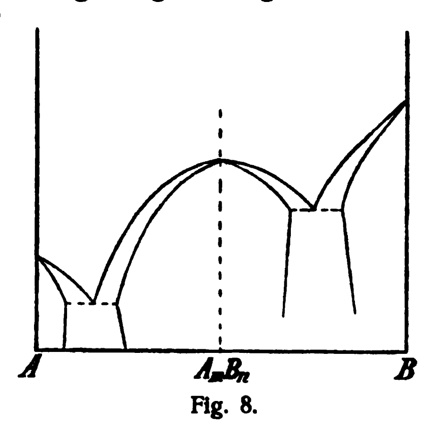


Fig. 8.

bei ihnen auf den Erstarrungskurven ein oder mehrere Maxima, welche einfachen stöchiometrischen Verhältnissen entsprechen, die somit auf Bildung von Verbindungen deuten, wie wir bei Typus IIa sahen. Längs der Kurven aber, welche von diesem Punkte beiderseitig herabgehen (Fig. 8), scheiden sich nicht die reinen Verbindungen, sondern Mischkristalle aus. Das Maximum würde danach dem Typus IIIb angehören. Solche Erscheinungen finden z. B. statt: beim Paar Gold-

Zink im Punkte $AuZn$, bei Blei-Thallium im Punkte $PbTl_2$, bei Wismut-Thallium im Punkte Bi_5Tl_3, bei Nickel-Silicium im Punkte Ni_2Si ([38]).

Wie steht es nun mit solchen eigenartigen Gebilden? Haben wir es mit Verbindungen oder mit festen Lösungen zu tun? Ein ganz ähnliches Problem wurde vor einem halben Jahrhundert in der Wissenschaft diskutiert; ich meine die Frage, nach der Natur der Hydrate mancher Mineralsäuren mit maximalen konstanten Siedepunkten, ob sie als Verbindungen oder einfach als Lösungen zu betrachten sind. Die Entscheidung fiel bekanntlich im Sinne der letzteren Annahme, und zwar durch die Feststellung, daß die vermeintlichen Hydrate bei Änderung des äußeren Druckes ihre Zusammensetzung ändern.

Ein solches „experimentum crucis" wäre auch hier wohl sehr erwünscht; da wir aber hier mehrere Fälle haben, wo ganz einfache stöchiometrische Verhältnisse vorliegen, während dies bei den Säurehydraten nicht der Fall war, so halte ich es für höchst wahrscheinlich, daß die Versuche hier für das Vorhandensein wirklicher Verbindungen sprechen würden. Man muß auch bedenken, daß Mischkristalle allgemein ohne merkliche Volumänderung entstehen, so daß eine Druckänderung auf ihre Bildungsverhältnisse einen Einfluß kaum auszuüben vermag.

Wir sind somit auf die Annahme einer Art von Mitteldingen zwischen Verbindungen und Lösungen angewiesen ([39]).

Wenn man solche Verhältnisse ins Auge faßt, so wendet sich unser Blick unwillkürlich den kühnen theoretischen Spekulationen Franz Walds zu, auf welche W. Ostwald in seinem berühmten „Faraday-Vortrag" die Aufmerksamkeit der gelehrten Welt lenkte. Diese Spekulationen wurden von mehreren Seiten mit heftigem Widerspruch ([40]) aufgenommen; von den meisten Chemikern wohl mehr mit Kopfschütteln und Achselzucken. Ich muß bekennen, daß ich kein unbedingter Anhänger der Wald-Ostwaldschen Theorie bin, daß ich sogar an die Zweckmäßigkeit und Fruchtbarkeit der Atomtheorie glaube, daß ich somit der Orthodoxie noch angehöre. Es will mir aber scheinen, daß angesichts der eben erörterten Tatsachen Kopfschütteln und Achselzucken seitens der orthodoxen Chemiker strikter Observanz keine genügenden Antworten mehr sind.

Aus dem Gesagten geht deutlich hervor, daß wir uns auch die festen Lösungen als eine Art von Verbindungen nach variablen Verhältnissen vorstellen können. Es machen sich eben, wenn wir vom gasförmigen Zustande, bei dem der Auflösungsvorgang ein fast rein physikalischer ist, zum flüssigen und zum festen Zustande übergehen, wie schon betont wurde, chemische Einflüsse in wachsendem Maße geltend.

Nimmt man nun aber an, daß die festen wie die flüssigen Lösungen durch Betätigung chemischer Verwandtschaftskräfte zustande kommen, so stößt man sofort auf den Einwand, daß diese Af-

finitäten nicht von derselben Art sein können wie die, welche die Bildung der echten Verbindungen unveränderlicher Zusammensetzung bedingen. Denn, wie von jeher bekannt ist, verbinden sich zwei Stoffe um so leichter und um so fester, je verschiedenartiger sie sind; dagegen lösen sie sich um so besser, je ähnlicher sie sind.

Wir sind somit zu der Annahme geführt, daß es zwei Arten von Verwandtschaftskräften gibt, die wir als heteropolare und homopolare bezeichnen können. Zwischen den beiden Arten der Affinität und chemischen Bindung wird wohl keine schroffe Trennung, sondern eine allmähliche Abstufung vorhanden sein.

Ob es gelingen wird, alle solchen Affinitätskräfte einer geeigneten Systematik unterzuordnen, etwa durch Erweiterung der Valenzlehre, wie es in genialer, sinnreicher Weise von R. Abegg versucht wurde, und ob dazu die suggestiven Überlegungen beitragen werden, die J. J. Thomson an die Elektronentheorie knüpft, bleibt zurzeit noch eine offene Frage (41).

II. Beziehungen zwischen Kristallform, chemischer Konstitution und Bildung von Mischkristallen.

Wir wollen jetzt zum zweiten Teil unseres Themas übergehen, in welchem wir die gegenseitigen Beziehungen zwischen drei Grundeigen-

schaften der Stoffe untersuchen werden, nämlich zwischen ihrer chemischen Beschaffenheit, ihrer Kristallform und ihrer Fähigkeit, miteinander feste Lösungen zu bilden. Es wird zweckmäßig sein, zuerst die Beziehungen zwischen den beiden ersteren Eigenschaften und dann diejenigen der beiden ersteren zu der dritten zu entwickeln.

A. Kristallform und chemische Konstitution.

Dieses Problem bildet das Hauptziel der chemischen Kristallographie und ist ein Kapitel jenes noch am wenigsten entwickelten Teiles der physikalischen Chemie, welches den Zusammenhang zwischen der chemischen Konstitution und den physikalischen Eigenschaften der Stoffe behandelt.

Mit dieser Frage sind noch mehrere Vorfragen verknüpft, vor allem diejenige nach dem komplexen Aufbau der Kristallmolekel aus einfachen chemischen Molekeln, wie sie sich bei Gasen und bei verdünnten Lösungen vorfinden.

1. Molekulargröße in festen Phasen.

Es war früher eine sehr verbreitete Meinung, ja, es galt geradezu als Axiom, daß die Kristallmolekeln immer aus der Vereinigung einer größeren Zahl chemischer Molekeln gebildet werden; daß also dem festen Zustande ein viel höherer Grad der molekularen Verdichtung als den übrigen Aggregatzuständen zukäme.

Es kann nicht geleugnet werden, daß mehrere Tatsachen zugunsten dieser Auffassung zu sprechen scheinen. Unter anderem, weise ich auf die Existenz vieler Salze hin, deren Molekel mit einer gebrochenen Anzahl Wassermolekeln kristallisiert wie $CaSO_4 \cdot {}^1/_2\, H_2O$ und $CdSO_4 \cdot {}^8/_3\, H_2O$. Hier wird man zu der Annahme geführt, daß die Kristallmolekel mindestens aus 2, bzw. 3 chemischen Molekeln besteht.

Die meisten Kristallographen glaubten sogar, daß an der Bildung eines Kristallteilchens eine sehr bedeutende Anzahl chemischer Molekeln teilnimmt, so daß chemische und kristallinische Molekel ganz verschiedene Größenordnung aufweisen.

Diese Meinung hat in letzter Zeit viele Anhänger verloren; man hält es heute für wahrscheinlicher, ja für bewiesen, daß den meisten Stoffen auch im kristallinischen Zustande einfache Molekulargröße zukommt. Der Hauptgrund welcher zugunsten dieser Auffassung spricht, entstammt gerade der Theorie der festen Lösungen.

Wir haben gesehen, daß, wenn Mischkristalle mit Schmelzen oder gemeinsamen Lösungen ihrer Bestandteile im Gleichgewicht sind, der Verteilungskoeffizient, d. h. das Verhältnis der Konzentrationen eines der Stoffe in den beiden Phasen im allgemeinen konstant bleibt, wenigstens solange das System an diesem Stoffe als verdünnt anzusehen ist.

Nach dem Verteilungssatz kann dies aber nur dann geschehen, wenn der betreffende Stoff in beiden Phasen das gleiche Molekulargewicht besitzt. Wenn nun im flüssigen Lösungszustande die Molekulargröße eine einfache ist, so kann dies auch für den Kristallzustand als bewiesen gelten.

Tatsächlich unterscheiden sich die durch Ausscheidung von Mischkristallen verursachten kryoskopischen Anomalien von denen, welche durch Assoziation gelöster (hydroxylhaltiger) Körper bedingt sind, wesentlich dadurch, daß der Grad der Anomalie bei den letzteren mit steigender Konzentration stark zunimmt, während er bei ersteren nahezu konstant ist. Daraus geht hervor, daß der Verteilungskoeffizient ebenfalls konstant bleibt ([42]).

Ähnliche Ergebnisse gehen aus den Untersuchungen von Fock und anderen über die Löslichkeit von Mischkristallen in einem dritten als Lösungsmittel dienenden Körper hervor.

Besondere Erwähnung verdienen die Molekulargewichtsbestimmungen, welche Speranski aus seinen Dampfdichtemessungen an festen Lösungen, unter Anwendung der Raoultschen Formel $\frac{P-p}{P}=\frac{n}{N+n}$, herleiten konnte. So fand er z. B. für p-Dibrombenzol Zahlenwerte, die mit der einfachen Molekulargröße in befriedigender Weise übereinstimmen ([43]).

In einigen Fällen hat man Polymerisierung be-

obachten können; so geht z. B. aus den Küsterschen Löslichkeitsbestimmungen hervor, daß β-Naphtol, in Naphtalin kristallinisch gelöst, das doppelte Molekulargewicht besitzt; andrerseits ergibt sich aus den Dampfdichtebestimmungen von Speranski an demselben Stoffpaar das Resultat, daß ein Gemisch von einfachen und Doppelmolekeln vorliegt. Diese Befunde stehen mit den in flüssigen Lösungen gemachten Erfahrungen in bestem Einklang; denn bekanntlich zeigen sich die Phenole, in Kohlenwasserstoffen gelöst, immer beträchtlich assoziiert ([43]).

Die bisher untersuchten Stoffe besitzen also in festem und flüssigem Zustande die gleiche Molekulargröße.

Ich möchte hier noch einen besonders lehrreichen Fall erwähnen, welcher von Lobry de Bruyn aufgefunden und von mir näher studiert worden ist. Es war bekannt, daß die organischen echten Nitrosoverbindungen, geschmolzen oder monomolekular gelöst, eine intensiv blaugrüne Färbung aufweisen, während die Farbe verschwindet, wenn sie in Lösung polymerisiert sind oder in reinen Kristallen vorliegen. Die Nitrosokörper geben nun mit den entsprechenden Nitroderivaten Mischkristalle, welche bei tiefer Temperatur ebenfalls intensiv blaugrün gefärbt sind. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß auch in diesen festen Lösungen die Kristallteilchen einfache Molekulargröße besitzen, während die reinen Kristalle aus komplexen (doppelten) Molekeln bestehen ([44]).

2. Polymorphismus und chemische Isomerie.

Eine zweite Frage, auf die hier eingegangen werden soll, ist die des Polymorphismus und seiner Beziehungen zu der chemischen Isomerie und Polymerie. Auch in diesem Punkte waren die Meinungen früher sehr geteilt; viele Kristallographen glaubten, daß jedem Unterschied der Kristallform immer eine Verschiedenheit der chemischen Struktur entsprechen müsse. Nach dieser Auffassung wäre zwischen den obenerwähnten Begriffen (Polymorphismus und Isomerie) kein prinzipieller Unterschied zu machen; die einzige Verschiedenheit läge in der größeren oder kleineren Neigung der Isomeren sich in einander umzuwandeln.

Dieser Standpunkt wird zwar noch heute von einigen Forschern (Lehmann, Viola) vertreten, von den meisten Chemikern und Kristallographen ist er jedoch aufgegeben worden, besonders nachdem moderne Untersuchungen, besonders die von Tammann, gezeigt haben, daß die Erscheinung des Polymorphismus eine viel verbreitetere ist, als man früher geglaubt hatte ([45]).

Daß bei einigen Stoffen, die früher als polymorph bezeichnet wurden, die Ursache der Verschiedenheit der Modifikationen vielmehr in der Isomerie (oder noch öfters in der Polymerie) gesucht werden dürfe, ist sehr wahrscheinlich, ja in einigen Fällen (kristallinischer und amorpher

Schwefel, gelber und roter Phosphor) direkt bewiesen worden ([46]). In den meisten Fällen jedoch hat man keinen Grund, diese Erklärung für nötig und rationell zu halten. Daß z. B. trimetrischer und monokliner Schwefel, welche hinsichtlich der Dichte und der meisten physikalischen Eigenschaften sehr kleine Unterschiede zeigen, chemische Molekeln verschiedener Struktur besitzen, ist sehr unwahrscheinlich, und alles deutet auf die entgegengesetzte Auffassung.

Es ist jedenfalls an mehreren Fällen bewiesen, daß ein Körper in zwei polymorphen Modifikationen die gleiche Molekulargröße besitzen kann. Der Beweis ergibt sich daraus, daß bei der Umwandlung von Mischkristallen verschiedener Zusammensetzung der Verteilungskoeffizient zwischen beiden Kristallarten beim Ändern der Konzentration konstant bleibt. Dies wurde z. B. für die gelbe und rote Modifikation des Quecksilberjodids von Reinders festgestellt ([47]).

Fragt man andererseits ob es möglich ist, eine rationelle Trennung zwischen den beiden Begriffen Polymorphismus und Isomerie durchzuführen, d. h. ob es möglich ist, für die beiden Erscheinungen getrennte Definitionen zu geben, die sich nicht auf Hypothesen, sondern auf experimentell kontrollierbare Eigenschaften stützen, so kann man diese Frage im bejahenden Sinne beantworten. Der Unterschied ist natürlich darin zu suchen, daß die Verschiedenheit der zwei Modifikationen in dem einen Fall auf den Kristallzu-

stand beschränkt bleibt, während sie im anderen Falle auch im flüssigen und gasförmigen Zustande besteht.

Die Entscheidung, welche der beiden Erscheinungen in einem bestimmten Falle vorliegt, gelingt ganz sicher beim Vorhandensein ausgeprägter chemischer Isomerie; der umgekehrte Fall gibt manchmal zum Zweifel Anlaß: denn es kann schwierig sein zwischen polymorphen Modifikationen und sich sehr rasch umwandelnden Isomeren zu unterscheiden.

Wegscheider hat mehrere Kriterien angegeben, welche für die Lösung dieser Frage sehr wichtig sind; ferner habe ich als fundamentales Kriterium das Verhalten der verschiedenen Kristallarten in Berührung mit ihren Schmelzen angegeben. Wenn von zwei Stoffen nur einer im Sinne der Phasenlehre beim Schmelzpunkt stabil ist, dann sind sie polymorph. Die Isomeren sind in diesem Sinne beide stabil; es ist somit möglich (wenn auch manchmal nur vorübergehend) Erstarrungspunkte zu beobachten, welche zwischen jenen der reinen Modifikationen oder niedriger als beide liegen, was beim Polymorphismus ganz ausgeschlossen ist ([48]).

3. Das allgemeine Problem.

Wenden wir uns nunmehr zu unserer Hauptfrage. Fassen wir dieselbe in ihrem weitesten Sinne, d. h. suchen wir nach der Möglichkeit die

Kristallform eines Stoffes aus seiner chemischen Beschaffenheit vorauszusagen, so ist sofort zu betonen, daß in dieser Richtung irgend ein reelles befriedigendes Resultat bisher nicht erzielt ist. Es ist dieses Feld der Wissenschaft ein noch jungfräulicher Boden, welcher der Tätigkeit künftiger Forschergenerationen offen bleibt.

Man hat höchstens einige grobe Regelmäßigkeiten feststellen können. Wir wollen hier zuerst den sog. „Satz von Buys-Ballot" erwähnen, nach welchem der Symmetriegrad der Kristalle mit steigender Komplexität der chemischen Molekel im allgemeinen abzunehmen strebt. So kristallisieren die Elemente und die einfacheren biatomigen Verbindungen vorzugsweise in jenen Systemen, welche einen höheren Symmetriegrad besitzen (regulär und hexagonal), während die komplexeren, besonders die organischen Verbindungen in überwiegender Mehrheit trimetrisch und monoklin kristallisieren ([49]).

In neuester Zeit wurde von Tschermak eine Regel aufzustellen versucht, nach welcher die Stoffe, welche auf die Verbindungstypen RX_3, RX_4 und RX_6 zurückgeführt werden können, gewöhnlich im tri-, resp. tetra- und hexagonalen System kristallisieren. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß diese angebliche Regel lediglich auf apriorische Betrachtungen gestützt ist; einerseits sucht man aus den Formeln der tri-, tetra- und hexagonalen Stoffe in irgend einer Weise einen Koëffizienten 3, 4 oder 6 herauszufinden und her-

vortreten zu lassen, und zwar in vielen Fällen in der Weise, daß man jene Formeln in ganz verkehrter Form schreibt; andererseits läßt man Körper beiseite, welche mit gleichem oder größerem Recht hätten berücksichtigt werden sollen, die aber dem „Gesetze" nicht gehorchen und somit unbequem sind. Z. B. kristallisiert sogar das Benzol, sicherlich der Stoff mit der vollkommensten hexagonalen Struktur rhombisch ([50]).

Ich meine aber — und jeder Naturforscher wird mir darin Recht geben —, daß für die wissenschaftlichen Tatsachen das allgemeine, gleiche Stimmrecht gelten muß, und wenn wirklich Verbindungsformen der Typen RX_3, RX_4 und RX_6 zu einer drei-, vier- oder sechsgliedrigen Kristallsymmetrie führen, so möchte ich fragen, was mit den Stoffen der Typen RX_5 und RX_7 geschehen soll, da wir ja wissen, daß die fünf- und siebenfache Symmetrie bei Kristallen nicht nur nicht beobachtet worden, sondern sogar theoretisch unmöglich sind. Andererseits kann ich nicht einsehen, warum die letzteren Verbindungen als minderwertige, nicht stimmberechtigte chemische Mitbürger aus solchen Betrachtungen ausgeschlossen werden können.

Bei aller Achtung, welche die anderweitigen hervorragenden Leistungen des Wiener Mineralogen verdienen, muß hier betont werden, daß in dieser Richtung die uns interessierenden Regelmäßigkeiten offenbar nicht zu suchen sind.

Ein neuer Versuch, die Kristallform der Stoffe

mit ihrer Konstitution und mit der Valenz ihrer Atome in Beziehung zu bringen, wurde in letzter Zeit von Barlow und Pope gemacht ([51]).

4. Isomorphismus und Morphotropie. Isogonismus und Synmorphismus.

In viel eingehenderer Weise wurde das Problem in seiner speziellen Form untersucht, die uns am meisten interessiert, d. h. die Frage, welche Veränderung der Kristallform einer Verbindung durch die Einführung oder Substitution bestimmter Atome oder Atomgruppen in ihr Molekül hervorgerufen wird; ferner, welche Konstitutionsbeziehungen zwischen zwei Stoffen bestehen müssen, damit sie eine gewisse Formähnlichkeit oder geradezu -identität aufweisen.

Es gebührt P. Groth das Verdienst, den Satz ausgesprochen zu haben (1870), daß graduelle Änderung in der Zusammensetzung und Konstitution der Molekeln eine stufenweise Änderung in der Kristallform mit sich führt, wie schon vor fünfzig Jahren Eilhardt Mitscherlich die Tatsache entdeckt hatte, daß weitgehende Konstitutionsähnlichkeit zu einer entsprechenden Formähnlichkeit führen kann. Der letzteren Erscheinung wurde wie bekannt, der Name Isomorphismus, der ersteren der Name Morphotropie beigegeben.

Über Bedeutung und Tragweite des Begriffes „Isomorphismus" ist vielfach diskutiert worden, gewöhnlich mißt man ihm einen weiteren Sinn bei als den obenerwähnten, indem man noch die

Fähigkeit, Mischkristalle zu geben, mit einschließt; deswegen will ich vorläufig statt seiner den Namen „Isogonismus“ gebrauchen. Aus demselben Grund will ich für die Fähigkeit zusammenzukristallisieren von dem Ausdruck Synmorphismus, welcher von Muthmann in einem etwas beschränkteren Sinne eingeführt wurde, Gebrauch machen.

Es möge schon hier betont werden, daß sichere und erschöpfende Resultate auch hier nicht erzielt werden konnten; Groth konnte zwar aus seinen morphotropisch vergleichenden Untersuchungen mehrere Erfahrungsregeln ableiten, diese haben jedoch einen unscharfen, rein qualitativen Charakter und erleiden zu dem noch häufige Ausnahmen. Quantitative Ergebnisse sind jedoch noch nicht zu verzeichnen.

Was den Isogonismus betrifft, so ist man zu etwas besseren Resultaten gelangt, indem es gelang, zahlreiche Reihen von Elementen und Atomgruppen zusammenzustellen, deren entsprechende Verbindungen einen mehr oder weniger vollkommenen Isogonismus zeigen. Auch hier kann aber von scharfen, streng geltenden Gesetzen keine Rede sein.

Zunächst sind nicht alle entsprechenden Verbindungen der Elemente einer Reihe miteinander isogon. Ausnahmen sind zahlreich, und selbst bei den Derivaten so nahestehender Elemente wie der Halogene findet man Abweichungen.

Diese Schwierigkeit ist jedoch keineswegs eine

sehr schwerwiegende; denn zweifellos wird die Einfachheit und Übersichtlichkeit der hier sicherlich obwaltenden Gesetze durch die Erscheinung des Isopolymorphismus verwickelt und oft der Beobachtung entzogen werden; das Ausbleiben eines zu erwartenden Isogonismus kann daher durch einen verborgenen Polymorphismus erklärt werden. Solche Erklärungen dürfen heutzutage um so plausibler erscheinen, als wir gesehen haben, daß der Polymorphismus nach den neueren Untersuchungen eine viel verbreitetere Erscheinung ist, als man bisher geglaubt hatte.

Eine weit größere Schwierigkeit besteht darin daß es viele Fälle von Isogonismus gibt, die sich jeder Regelmäßigkeit zu entziehen scheinen, und welche dennoch einer zufälligen Formähnlichkeit nicht zugeschrieben werden können.

Hier können wir uns fragen, ob es nicht Fälle von Formähnlichkeit geben kann, die rein zufälliger Natur sind und welche somit aus der obigen Definition des Isogonismus auszuschließen sind. Diese Frage soll bejahend beantwortet werden. Derartige Fälle zeigen sich sehr häufig bei Kristallen des regulären Systems und sind bei Kristallen anderer Systeme weit seltener, doch sind sie auch hier bekannt. Im allgemeinen ist es jedoch nicht schwierig, solche sozusagen „pathologische“ Fälle von den normalen, d. h. von denjenigen des wahren Isogonismus zu unterscheiden. Wirklich isogone Stoffe zeigen ja z. B. für die Molekularvolumina Zahlenwerte, die voneinander

nicht sehr verschieden oder wenigstens von derselben Größenordnung sind.

Man pflegt jetzt diese Verhältnisse in folgender Form auszudrücken: isomorphe Körper sollen wenig verschiedene topische Axen haben. Als „topische Axen" bezeichnet man, nach dem Vorschlag von Becke und Muthmann, die Dimensionen, welche die Axen des Kristalls haben würden, wenn sein Volumen gleich dem Molekularvolumen des betreffenden Stoffes wäre ([52]).

Sicher ist es, daß keine der zahllosen Theorien und Definitionen, welche zur Abgrenzung des Isomorphismus entworfen wurden, angesichts der vorliegenden Tatsachen aufrecht erhalten werden kann, wie von mehreren Seiten, besonders aber mit großem Scharfsinn schon vor 25 Jahren von C. Hintze, hervorgehoben wurde ([53]).

Die einfachste und einschränkendste Vermutung, daß zwei isogone Stoffe die gleiche Anzahl gleichwertiger Atome enthalten müssen, ist durch mehrere altbekannter Beispiele widerlegt, z. B. durch die Paare Albit $NaAlSi_3O_8$ und Anorthit $CaAl_2Si_2O_8$.

Hier bleibt wenigstens die Anzahl der Atome die gleiche; dieser Bedingung entziehen sich aber mehrere Gruppen isogoner Stoffe wie:

Jodate KJO_3 und Fluorjodate KJO_2F_2,
Dibenzyl $C_{14}H_{14}$, Stilben $C_{14}H_{12}$ und Tolan $C_{14}H_{10}$,

ohne von dem Isogonismus der Kalium- und Ammoniumsalze, oder dem der zahlreichen natür-

lichen Phosphate und Silikate zu sprechen, bei denen eine Hydroxylgruppe ein Fluor- oder Chloratom ersetzt.

Dann wurde auch vermutet, daß nur die Summe der Valenzen die gleiche zu sein braucht. Selbst diese Annahme ist durch mehrere Tatsachen widerlegt, z. B. durch den Isogonismus mehrerer organischer Verbindungen wie:

Stilben $C_{14}H_{12}$ und Azobenzol $C_{12}H_{10}N_2$;

dann besonders durch den Isogonismus bei organischen und anorganischen Verbindungen, welche verschiedener Oxydationsstufe angehören wie:

p-Nitrosodimethylanilin $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO$ und p-Nitrodimethylanilin $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$;

Hypophosphate $Na_2P_2O_6 \cdot 10H_2O$ und Pyrophosphate $Na_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$;

Doppelfluoride und Fluooxysalze: $K_2XF_6 \cdot H_2O$, $K_2XOF_5 \cdot H_2O$, $K_2XO_2F_4 \cdot H_2O$ ($X = Mo, W, Ti, Nb$). ([54])

Eine Schlußfolgerung, allerdings negativer Natur, kann gezogen werden, nämlich daß die chemische Funktion der Stoffe keinen Einfluß ausübt, da sich unter isogonen Körpern solche ganz verschiedenartiger chemischer Funktion finden, wie:

Naphtalin und β-Naphtol,
Stilben und Azobenzol.

Den maßgebendsten Einfluß übt zweifellos die Verbindungsform und die Konfiguration der Molekeln aus, doch auch dieses Kriterium scheint in manchen Fällen zu versagen.

Es sind tatsächlich mehrere Fälle bekannt, wo ein weitgehender Isogonismus zwischen Salzen vorhanden ist, welche zwar eine gewisse Analogie in der Zusammensetzung aufweisen, indem sie die gleiche Anzahl Atome und die gleiche Anzahl Valenzen besitzen, deren Konfiguration aber eine ganz verschiedenartige ist, wenigstens nach der üblichen Vorstellung, die auf der gegenseitigen Valenzbindung beruht.

Ich meine hier den so lebhaft diskutierten Isogonismus zwischen Nitraten einwertiger Metalle und Carbonaten zweiwertiger Elemente z. B. zwischen

$$\text{Salpeter } \overset{I}{K}\overset{V}{N}O_3 \text{ und Aragonit } \overset{II}{Ca}\overset{IV}{C}O_3.$$

Alle Chemiker sind wohl heute darin einig, die Konstitution dieser Salze durch folgende Strukturformeln auszudrücken:

$$\begin{matrix} O \diagdown \\ O \diagup \!\!\diagup \end{matrix} \!\! N - O - K, \qquad O = C \begin{matrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} Ca,$$

deren Verschiedenheit sofort ins Auge springt.

Man hat diesen Fall unter denjenigen zufälliger Formähnlichkeit einreihen wollen, was aber kaum aufrecht zu halten ist, wenn man überlegt, daß der Isogonismus dieses trimetrischen Paares sich bei dem rhomboëdrischen Paare:

Natronsalpeter $NaNO_3$ und Calcit $CaCO_3$

und bei den monoklinen Doppelsalzen:

$KNO_3 \cdot AgNO_3$ und Barytocalcit $CaCO_3 \cdot BaCO_3$,

wiederfindet, und daß es sich hier nicht nur um eine bloße Ähnlichkeit der Axenverhältnisse und

der Winkelwerte, sondern auch um eine ziemlich weitgehende Übereinstimmung der Molekularvolumina und der optischen Eigenschaften handelt.

Ferner wiederholen sich diese Verhältnisse, wie von Hiortdahl hervorgehoben wurde, bei einer weiteren dimorphen Doppelreihe, nämlich:

$$\overset{I}{Na}\overset{VII}{J}O_4 \text{ und Scheelit } \overset{II}{Ca}\overset{VI}{W}O_4 \text{ tetragonal}$$

einerseits und:

$$KJO_4 \text{ und Baryt } BaSO_4 \text{ trimetrisch}$$

andererseits; dann wiederum zwischen:

$$\text{Krokoït } \overset{II}{Pb}\overset{VI}{Cr}O_4 \text{ und Monazit } \overset{III}{Ce}\overset{V}{P}O_4. \ (^{55})$$

Vielleicht sind an dieser Schwierigkeit unsere gegenwärtigen Strukturformeln schuld, welche sich als unfähig erweisen, die wahre Beschaffenheit der Stoffe vollkommen wiederzugeben.

Eine Regel, die sich sehr oft bewährt, ist die folgende: Je größer der Bruchteil der Molekeln ist, welcher in den beiden Stoffen erhalten bleibt, um so ausgeprägter tritt der Isogonismus hervor. In komplexen hochmolekularen Verbindungen erweisen sich somit Elemente und Atomgruppen als isogoniogen, die in einfachen Verbindungen diese Eigenschaft nicht zeigen. In der Alaunreihe finden wir somit neben dem Kalium und Ammonium auch Natrium und die Kationenbildner mehrerer organischer Ammoniumbasen, deren einfachere Verbindungen im allgemeinen nicht isogon sind. Man kennt einige isogone, sehr komplexe Silicowolframate, bei denen ein

Molekül Bariumoxyd durch ein Molekül Wasser ersetzt wird. Die Kristallographen bezeichnen diese Erscheinung als Massenisomorphismus. Doch erleidet auch diese Regel manche Ausnahmen.

Stellen wir uns jetzt die Frage, ob es möglich ist, durch genaue rationelle Definitionen eine scharfe Abgrenzung zwischen Isogonismus und Morphotropie zu ziehen, so muß die Antwort zweifellos verneinend lauten. Ich meine, daß eine solche Scheidung selbst nicht in der Bedingung gesucht werden darf, daß die zwei Stoffe demselben Kristallsystem angehören, wenn dies auch die meisten Kristallographen fordern. Durch diese Bedingung würde man viele Stoffpaare aussondern, welche zwar verschiedenen Kristallsystemen angehören, die jedoch sehr naheliegende Winkelwerte und Axenverhältnisse aufweisen, und deren Ähnlichkeiten unbestreitbar durch analoge chemische Struktur bedingt sind.

Als Beispiele führe ich aus der Reihe der Mineralien an:

Orthoklas monoklin und Albit triklin;
Enstatit trimetrisch und Diopsid monoklin usw.;

und von künstlich dargestellten Salzen das Calcium-Uranyl- und Strontium-Uranyl-Doppelazetat mit $6H_2O$, von denen das erstere trimetrisch, das letztere tetragonal ist ([56]).

Wer das vorliegende Tatsachenmaterial unbefangen betrachtet, wird unbedingt zu dem Schluß geführt werden, daß zwischen der voll-

kommenen chemischen und kristallographischen Verschiedenartigkeit einerseits und dem vollkommenen Isogonismus andererseits ein kontinuierlicher gradueller Übergang, durch alle denkbaren Zwischenstufen der mehr oder weniger ausgeprägten morphotropischen Beziehungen existiert.

Von der Möglichkeit aus den kristallographischen Beziehungen Schlüsse auf die chemische Konstitution zu ziehen wird etwas später die Rede sein.

B. Kristallform und Bildung fester Lösungen.

1. Allgemeines.

Hier stoßen wir zunächst auf die Frage, ein wie hoher Grad der Analogie zwischen den Kristallformen zweier Stoffe notwendig ist, damit sie zusammen kristallisieren können.

Bilden die Mischkristalle eine sowohl in der Zusammensetzung, wie in den physikalischen Eigenschaften lückenlose Reihe, so muß unzweifelhaft ein ziemlich hoher Grad von Isogonismus bestehen.

Ist dagegen in der Zusammensetzung der festen Lösungen eine Lücke vorhanden, so kann man drei Fälle unterscheiden:

1. Die zwei Bestandteile scheiden sich aus ihren Einzelschmelzen direkt in isogonen Formen aus.

2. Sie scheiden sich zwar aus den reinen Schmelzen in verschiedener Form ab; es gelingt

jedoch von dem einen oder von beiden eine labile Modifikation zu gewinnen, welche mit der stabilen Form der anderen Komponente isogon ist; d. h. es ist Isopolymorphismus vorhanden.

3. Die beiden Stoffe sind nicht isogon, weder in den stabilen, noch in etwaigen labilen Formen.

Auch in diesem letzteren Falle nehmen die meisten Forscher als wahrscheinlich an, daß es sich um einen Kryptopolymorphismus handelt. Damit feste Lösungen entstehen, müßte somit einer der Bestandteile den anderen sozusagen zwingen, in seiner eigenen Form zu kristallisieren.

Selbst wenn man von einigen extremen Fällen absieht, auf die wir bald eingehen werden, müssen wir doch zugeben, daß zwischen der Löslichkeit im festen Zustande und der Kristallform keine Beziehung quantitativer Natur formuliert werden kann. Man könnte z. B. erwarten, daß die Neigung zweier Stoffe zusammenzukristallisieren um so größer sei, je höher der Grad des Isogonismus ist. Dies ist aber oft nicht der Fall.

So erhält man feste Lösungen in allen Verhältnissen aus Körpern wie Naphtalin und β-Naphtol, welche zwar eine ausgeprägte Formähnlichkeit zeigen, deren Axenverhältnisse und Winkel jedoch ziemlich abweichende Zahlenwerte haben. Andererseits wurde beobachtet, daß Kalium- und Natriumalaune, welche als Oktaëder und Würfel des regulären Systems kristallisieren und die somit eine vollkommene Formidentität besitzen, kaum imstande sind, Mischkristalle zu geben ([57]).

2. Einfluß der Plastizität. Flüssige Mischkristalle.

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß neben der Kristallform hier noch andere Faktoren einen maßgebenden Einfluß ausüben können, nämlich die Starrheit oder die Plastizität der Kristalle und die Temperatur der Kristallausscheidung, so daß man in einigen Fällen die Möglichkeit einer Mischkristallbildung auch ohne Isopolymorphismus annehmen kann. Es ist klar, daß die oben entwickelten Ideen und Vermutungen, welche für gewöhnliche starre Kristalle mit großer Wahrscheinlichkeit zutreffend sind, einer gewissen Umgestaltung bedürfen, wenn man der Existenz der Lehmannschen fließenden und flüssigen Kristalle Rechnung tragen will.

Es ist leicht zu verstehen, daß der Ähnlichkeitsgrad, den zwei Stoffe besitzen müssen, um zusammenkristallisieren zu können, mit zunehmender Plastizität und Deformabilität der Kristalle allmählich abnehmen wird. Und tatsächlich wissen wir aus den Arbeiten von Schenck und von De Kock, daß die liquokristallinischen Stoffe sich ineinander in allen Verhältnissen lösen, auch dann, wenn ihre Konstitution eine ziemlich abweichende ist.

Vorländer hat zwar gefunden, daß das Auftreten liquokristallinischer Modifikationen mit dem Vorhandensein einiger bestimmter Atomgruppierungen in der Molekel Hand in Hand geht, so

daß zwischen allen flüssigen Kristallen ein gewisser Analogiegrad existiert. Doch sind diese Analogien im allgemeinen viel geringer als diejenigen, die erforderlich sind, um die Bildung von festen, starren Lösungen zu bedingen ([58]).

3. Einfluß der Temperatur.

Mit obigem Befunde steht die besonders von Tammann hervorgehobene Tatsache im Einklang, daß die Fähigkeit zusammenzukristallisieren mit steigender Schmelztemperatur stark zunimmt, daß somit die höher schmelzenden Metallegierungen viel häufiger Mischkristalle abscheiden, und endlich, daß bei den meisten Metallpaaren die höherschmelzende Komponente weit mehr von der anderen aufnimmt als umgekehrt ([59]).

Schon früher hatte man allerdings beobachten können, daß Stoffe aus reinen Schmelzen zusammenkristallisieren, die aus gemischten Lösungen bei niedrigerer Temperatur dies nicht tun. Auch ist bekannt, daß die aus den Schmelzen ausgeschiedenen Mischkristalle oft bei sinkender Temperatur einen kontinuierlichen Entmischungsprozeß erleiden, wie es z. B. im System Eisen-Kohlenstoff für die feste Lösung Martensit genauer festgestellt wurde.

Kurnakow und Žemcžužny fanden, daß sich aus Schmelzen von KCl und NaCl (welche aus gemischten wässrigen Lösungen fast rein auskristallisieren) eine kontinuierliche Reihe von Misch-

kristallen ausscheidet, welche sich beim Abkühlen bei etwa 400° in grobe Gemenge der Bestandteile umsetzen ([60]).

4. Feste Lösungen zwischen organischen Stoffen.

Wir kommen endlich zu den Beziehungen zwischen Mischbarkeit im festen Zustande und chemischer Konstitution. Hier können wir das eben Gesagte fast wörtlich wiederholen. Auch hier war es möglich, einige ziemlich ausgedehnte Regelmäßigkeiten zu erkennen, die innerhalb gewisser Reihen Geltung haben; auch konnte hier ein bedeutendes Tatsachenmaterial herangezogen werden, welches, besonders aus organischen Stoffen bestehend, von der kristallographischen Untersuchung ausgeschlossen geblieben war.

Dies war hauptsächlich durch die Anwendung der kryoskopischen Methode möglich; diesbezügliche Untersuchungen wurden zuerst von Ciamician veranlaßt, dann besonders von Garelli und von mir in sehr weitem Umfang durchgeführt.

Wie eingangs erwähnt, wurden die kryoskopischen Anomalien, die der Bildung von festen Lösungen zugeschrieben werden können, zuerst an aromatischen Stoffen in Benzollösung beobachtet; und zwar waren dies Stoffe, welche eine große Konstitutionsähnlichkeit mit dem Benzol zeigen.

Hier schuf Garelli bald Licht; er erkannte eine Regelmäßigkeit, welche seitdem fast aus-

nahmslos bestätigt gefunden wurde. Cyclische Grundstoffe derselben Ordnung (d. h. mit gleichviel Ringen) können miteinander zusammenkristallisieren. Ob es sich um homocyclische oder heterocyclische Körper, ob um echt aromatische oder hydrierte Stoffe handelt, scheint bis zu einem gewissen Grade auf diese Fähigkeit keinen Einfluß auszuüben.

Dies erhellt aus nebenstehender Tabelle (siehe S. 57).

Eine Ausnahme bildet Furan in Benzol. Die Fähigkeit mit den carbocyclischen Verbindungen feste Lösungen zu bilden, hört auf, wenn in den Ring mehr als ein Atom Stickstoff eintritt. So bilden keine Mischkristalle: Chinoxalin, Chinazolin, und Phtalazin mit Naphtalin; Phenazon, Naphtochinoxalin und Phenantrolin in Phenantren.

Die Neigung zum Mitkristallisieren hört ebenfalls auf, wenn man in einem Stoff einen seiner Homologen löst. So sind Toluol und Xylol in Benzollösung durchaus normal usw.

Wenn man von den Stammverbindungen der verschiedenen Reihen zu ihren Abkömmlingen mit Seitenketten übergeht, so findet man, daß die sich entsprechenden Derivate ebenfalls feste Lösungen liefern.

So geben Mischkristalle:

aa-Dimethylthiophen und *aa*-Dimethylpyrrol mit p-Xylol;

Tetrahydrodiphenyl, *aa*-Dithienyl und pp-Dipyridyl mit Diphenyl;

Es bilden feste Lösungen mit folgenden KWstoffen der Benzolreihe	Aus der Hydrobenzolreihe	Aus der Indenreihe	Aus der Thiophenreihe	Aus der Furanreihe	Aus der Pyrrolreihe	Aus der Pyridinreihe	Aus der Hydropyridinreihe
mit Benzol	Cyclohexan	Cyclopentadien	Thiophen	—	Pyrrol	Pyridin	Piperidin
mit Naphtalin	—	Inden	—	Cumaron	Indol	Chinolin und Isochinolin	Tetrahydrochinolin, Granatanin und Tropanin
mit Phenantren $C_6H_4—C_6H_4$, $CH=CH$	—	Fluoren $C_6H_4—C_6H_4$, CH_2	—	Diphenylenoxyd $C_6H_4—C_6H_4$, O	Carbazol $C_6H_4—C_6H_4$, NH	Naphtochinolin C_6H_4, CH, CH, C_5H_3N	—

α-Thiophencarbonsäure und α-Pyrrolcarbonsäure mit Benzoësäure;

Acetothienon und α- und n-Acetylpyrrol mit Acetophenon;

Cyclohexanol mit Phenol usw.

Eine Ausnahme bildet wiederum die α-Furancarbonsäure in Benzoësäure.

Die Anomalien zeigen sich am kleinsten bei den monocyclischen Reihen, deutlicher bei den Körpern mit zwei und noch mehr mit drei kondensierten Ringen, was mit einer später zu besprechenden allgemeinen Regel im Einklang steht.

Es gibt dann eine ganze Reihe von Anomalien bei Verbindungen, welche denselben Kohlenstoffkern enthalten und bei welchen an diesen Kern verschiedene isomorphogene Elemente oder Gruppen direkt gebunden sind. So hat sich in den meisten Fällen gezeigt, daß die Substitution einer Hydroxyl- oder Aminogruppe für ein Atom Wasserstoff die Fähigkeit läßt, mit der Stammsubstanz Mischkristalle zu liefern.

So geben z. B. feste Lösungen: Phenol und Anilin mit Benzol, und hier wiederum in höherem Maße die Naphtole und Naphtylamine mit Naphtalin; ferner zahlreiche andere sich in gleicher Weise entsprechende Verbindungen.

Isogonismus und Synmorphismus zeigt sich ferner sehr deutlich bei entsprechenden Chlor-, Brom-, Jod- und auch Fluorderivaten des Benzols, des Naphtalins usw. Auch analog konstituierte

Halogen- und Nitroderivate können in manchen Fällen zusammenkristallisieren.

Besonders interessant wegen der schon früher besprochenen Färbung der entstehenden Mischkristalle, ist die Bildung von festen Lösungen zwischen aromatischen Nitro- und Nitrosoverbindungen, wie z. B. zwischen Nitro- und Nitrosobenzol, zwischen p-Nitro- und p-Nitrosotoluol, zwischen p-Nitro- und p-Nitrosodimethylanilin.

Die Fähigkeit feste Lösungen zu bilden erstreckt sich jedoch auch auf Stoffe mit nicht geschlossenen Ketten, wie einige vorläufige Untersuchungen von Garelli zuerst vermuten ließen. Dem Verfasser gelang es etwas später, zu zeigen, daß auch bei Körpern mit offener Kette oder in Fällen, wo die isomorphogene Vertretung in einer offenen Seitenkette stattfindet, sich in vielen Fällen Mischkristalle bilden.

Dies gilt wiederum für Chlor-, Brom-, Jod- und auch Cyanderivate:

Chloroform $CHCl_3$ und Jodoform $CHBr_3$ mit Bromoform $CHBr_3$;

Äthylenchlorid $CH_2Cl — CH_2Cl$, Äthylenjodid $CH_2J — CH_2J$ und Äthylencyanid $CH_2CN — CH_2CN$ mit Äthylenbromid $CH_2Br — CH_2Br$.

Die wichtigste Gruppe bilden hier die Anomalien, welche zwischen Körpern mit gesättigten und ungesättigten offenen Ketten auftreten. Daß aromatische und hydroaromatische Derivate im

allgemeinen zusammenkristallisieren, wurde schon oben gesagt. Für die offenen Ketten konnte der Verfasser folgende Regel aufstellen: Die gesättigten Verbindungen liefern feste Lösungen mit den entsprechenden fumaroiden Formen der ungesättigten Derivate mit Äthylendoppelbindung sowie mit den betreffenden Acetylenderivaten. Die maleinoide Form der Äthylenderivate bildet dagegen keine Mischkristalle.

So kristallisieren z. B.: mit Bernsteinsäurediäthylester die entsprechenden Fumarsäure- und Acetylendicarbonsäureester zusammen, während der Maleinsäureester es nicht tut. Dasselbe findet bei mehreren anderen Reihen statt; hierauf kommen wir weiter unten zurück, wenn wir die Anwendungen behandeln werden, welche die Bildung fester Lösungen auf die Ableitung von Konfigurationsformeln finden kann.

Vom Verfasser wurde ferner gefunden, daß in Ketten mit Doppelbindung eine oder beide CH-Gruppen durch N-Atome ersetzt werden können, ohne daß die Fähigkeit Mischkristalle zu geben aufhört. Es sei auf die Bildung fester Lösung u. a. zwischen:

Stilben $C_6H_5 - CH = CH - C_6H_5$,
Azobenzol $C_6H_5 \cdot N = N \cdot C_6H_5$ und
Benzylidenanilin $C_6H_5 \cdot CH = N \cdot C_6H_5$

hingewiesen.

Hierher gehört auch der von Muthmann aufgefundene Isomorphismus zwischen:

Methandisulfosauren $CH_2 = (SO_3X)_2$ und Imidodisulfonsauren $NH = (SO_3X)_2$ Salzen.

Es sei endlich erwähnt, daß Sulfoderivate, welche durch Substitution der Gruppe-SH für -OH entstehen, mit den Hydroxylderivaten manchmal feste Lösungen liefern: so Thioessigsäure mit Essigsäure und Thiocarbaminsaures Äthyl

$$O = C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown SC_2H_5 \end{matrix} \text{ mit Urethan } O = C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}.$$

Dagegen verhalten sich Körper, welche die Gruppe $>C = S$ enthalten, in den Carbonylderivaten gelöst, vollkommen normal; es liefern somit ganz normale Gefrierpunktserniedrigungen:

$$\text{Thioacetamid } CH_3 \cdot C\begin{matrix} \nearrow\!\!\!\!\nearrow S \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$$

$$\text{in Acetamid } CH_3 \cdot C\begin{matrix} \nearrow\!\!\!\!\nearrow O \\ \diagdown NH_2 \end{matrix},$$

$$\text{Xanthogenamid } S = C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}$$

$$\text{in Urethan } O = C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix}.$$

Das Gebiet ist durch das Gesagte noch nicht erschöpft, doch mögen die angeführten Beispiele genügen, um die bisher gewonnenen Resultate zu erläutern. Wiederum sei betont, daß die gefundenen Regelmäßigkeiten eine strenge und allgemeine Gültigkeit nicht beanspruchen, da sie

wie die kristallographischen auf anorganischem Gebiete nicht selten Ausnahmen erleiden.

Bei diesen Untersuchungen wurde vorwiegend die kryoskopische Methode angewandt, doch wurden überall, wo es möglich erschien, auch kristallographische Messungen herangezogen. Hierdurch wurde in vielen Fällen festgestellt, daß der Synmorphismus von direktem Isogonismus begleitet ist. Bei den meisten Paaren wird es sich wohl um Isopolymorphismus handeln, und vielfach war direkter Isogonismus kristallographisch ausgeschlossen ([61]).

Von scharfen, allgemein geltenden Gesetzen kann jedoch auch hier keine Rede sein und manchmal begegnet man bemerkenswerten Widersprüchen; z. B. haben wir oben gesehen, daß die Neigung zum Synmorphismus bei organischen Verbindungen mit geschlossener Kette viel bedeutender ist als bei solchen mit offener Kette. Trotzdem sind zwar

Stilben $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ und
Azobenzol $C_6H_5-N=N-C_6H_5$

kristallographisch streng isogon und bilden feste Lösungen in allen Verhältnissen, dagegen ist das bei

```
Phenantren C6H4—C6H4
             \    /
             CH=CH
```

```
und Phenazon C6H4—C6H4,
               \    /
                N=N
```

welche die gleichen Konstitutionsanalogien aufweisen und zudem einen geschlossenen Ring enthalten, absolut nicht der Fall ([62]).

Hier konnte wieder die Regelmäßigkeit festgestellt werden, daß die Neigung Mischkristalle zu geben, mit der Größe des unverändert bleibenden Molekelbruchteiles im allgemeinen steigt. Kryoskopische Anomalien z. B., die sich in der Benzolreihe kaum bemerkbar machen, treten in der Naphtalin- und noch mehr in der Phenantrenreihe sehr deutlich hervor. In einem Falle (Bildung von festen Lösungen zwischen Benzol-, Inden- und Pyrrolderivaten) konnte ich sogar zeigen, daß innerhalb gewisser Reihen diese Regel zu quantitativen Resultaten führen kann ([63]).

Es ist ferner zu bemerken, daß die Bildung der festen Lösung in mehreren Fällen nur von einer Seite aus stattfindet; d. h. nur einer der Stoffe nimmt eine gewisse Menge des anderen in fester Lösung auf, der andere dagegen kristallisiert rein. Dies wurde z. B. von Bruni und Padoa bei Nitro- und Halogenderivaten des Benzols beobachtet; die letzteren lösen sehr oft die ersteren in festem Zustande merklich auf, während das umgekehrte nicht stattfindet. Ähnliches wurde von Marckwald bei den Gemischen der Isoamyl- und act. Amylester der o-Nitrophtalsäure, und neuerdings von Mascarelli zwischen Benzolkörpern und den ihnen entsprechenden Hexahydroderivaten beobachtet.

Wir werden später sehen, daß solche Erschei-

nungen bei Metallegierungen sehr häufig auftreten; da dort sehr erhebliche Schmelztemperaturunterschiede vorkommen, macht sich der oben erörterte Einfluß der Temperatur stark geltend. Hier ist die Erscheinung um so bemerkenswerter, als zwischen organischen Stoffen solche gewaltige Schmelzpunktsverschiedenheiten nie vorhanden sind ([64]).

Auch beim Synmorphismus findet man einige wenige Fälle wieder, in denen Stoffe zusammenkristallisieren, zwischen deren Konstitution oder Kristallform man selbst die geringste Ähnlichkeit vergebens sucht. Als beststudierte Beispiele erwähne ich die Systeme Jod—Benzol (Beckmann) und Chlorammonium—Eisenchlorid (Roozeboom) ([65]).

Das Vorkommen derartiger, übrigens sehr seltener Fälle kann jedoch nicht verhindern, daß Isogonismus und Synmorphismus nützliche Hifsmittel bilden, um über noch unsichere Konstitutionsformeln chemischer Stoffe eine Entscheidung zu treffen; von solchen Anwendungen wird weiter unten die Rede sein.

5. Möglichkeit des Isogonismus ohne Synmorphismus.

Bisher habe ich die beiden Gruppen von Tatsachen, d. h. einerseits die Fähigkeit der Stoffe miteinander feste Lösungen zu geben, andererseits ihre gegenseitigen kristallographischen Analogien, getrennt behandelt. Es ist aber bekannt, daß die

beiden Erscheinungsreihen meist übereinstimmen. Chemiker und Kristallographen haben sogar bisher fast ausnahmslos geglaubt, daß zwei Stoffe, die nicht zusammenkristallisieren, auch nicht als wirklich isomorph zu betrachten seien.

Wir können uns somit die Frage stellen, ob diese Übereinstimmung immer notwendig sei und ob es nicht infolgedessen besser ist, die in dieser Darstellung bisher gemachte Trennung gänzlich fallen zu lassen. Die Antwort soll entschieden verneinend lauten.

Obwohl in den meisten Fällen die zwei Erscheinungen des Isogonismus und Synmorphismus tatsächlich zusammenfallen, findet dies doch nicht immer statt. Man kennt vielmehr eine nicht unerhebliche Anzahl von Fällen, in denen Körper sehr weitgehende morphotropische Analogien, ja sogar in einigen Fällen vollkommenen Isogonismus zeigen, der unbestreitbar durch analoge chemische Konstitution bedingt ist, und trotzdem auch nicht spurenweise Mischkristalle bilden wollen.

Einige dieser Beispiele will ich kurz erwähnen. Krickmeyer hat gefunden, daß die Kalium- und Natriumalaune sich in keinem Verhältnisse mischen; ich habe später, in einer noch nicht veröffentlichten Versuchsreihe, seine Beobachtungen bestätigt gefunden; außerdem habe ich konstatiert, daß die Alaune des Hydroxylamins und mehrerer organischer Basen das gleiche Verhalten gegenüber dem Ammoniumalaun zeigen.

Dies ist um so merkwürdiger, als es sich um

Stoffe handelt, die einerseits die vollkommenste Strukturanalogie in sehr großen Molekeln aufweisen und andererseits den denkbar vollkommensten Isogonismus zeigen. Es ist ferner bemerkenswert, daß, wie ich ebenfalls beobachtet habe, dieselben Stoffe sehr leicht gut entwickelte Schichtkristalle liefern und die Übersättigung ihrer Lösungen gegenseitig aufheben.

Van Eyk hat beobachtet, daß zwischen Thallonitrat einerseits und Silber- und Natriumnitrat andererseits, die kristallographisch isodimorph sind, keine Mischkristallbildung stattfindet.

Fels hat Derivate von einigen Karbon- und Sulfonsäuren (und deren Estern) der aromatischen Reihe studiert und gefunden, daß sie einen ausgeprägten Isogonismus aufweisen; es gelang ihm jedoch nicht, aus gemischten Lösungen Mischkristalle zu erhalten. Ich habe einige noch nicht publizierte kryoskopische Versuche mit denselben Substanzen ausführen lassen und gefunden, daß sich auch aus den Schmelzen keine festen Lösungen ausscheiden ([66]).

Dieser Gruppe werden vielleicht die schon früher ausführlich erörterten Fälle von Isogonismus zwischen Salpeter und Aragonit und ähnliche zuzurechnen sein. Ich habe ausdrücklich „vielleicht" gesagt, da es durchaus nicht statthaft ist, wie mehrere Kristallographen es tun wollen, die Möglichkeit der Bildung von Mischkristallen bei solchen Stoffpaaren a priori in Abrede zu stellen.

Aus den schönen Arbeiten meines unvergeß-

lichen Freundes W. Meyerhoffer über die reziproken Salzpaare geht hervor, daß von den zwei möglichen Paaren (hier KNO_3—$CaCO_3$ und K_2CO_3—$Ca(NO_3)_2$) eines stabil ist, und somit kongruente Schmelzen und Lösungen liefern kann; d. h. die betreffenden Salze können ohne Anwesenheit anderer fester Phasen in einem gewissen Temperatur- und Konzentrationsintervall als Bodenkörper stabil koexistieren.

Dies ist u. a. durch die Existenz sogenannter tetragener Doppelsalze, wie Kainit $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$, bewiesen. Es ist somit die Möglichkeit vorhanden, daß sich zwischen Körpern dieser Art Mischkristalle bilden und stabil existieren. Die Frage würde eine experimentelle Erforschung verdienen, welche allerdings nicht so leicht auszuführen wäre. Besonders geeignet für solche Versuche wird vielleicht das unzersetzt schmelzbare Bariumkarbonat sein. Die Mischkristallbildung wäre beim Arbeiten mit Schmelzen wegen des vielfach besprochenen Einflusses der Temperatur eher als bei wässrigen Lösungen zu erwarten ([67]).

Wird hierdurch der Beweis geliefert, daß Isogonismus auch ohne Synmorphismus vorkommen kann, so sei daran erinnert, daß wir schon früher bemerkt haben, daß auch das umgekehrte in einigen Fällen stattfindet (S. 64).

6. Schlußfolgerungen und Definitionen.

Wie aus dem bisher Gesagten deutlich hervorgeht, ist es zweckmäßig, folgende Erschei-

nungsgruppen zu unterscheiden und getrennt zu halten:

1. Durch Konstitutionsähnlichkeit bedingte Analogie in der Kristallform (Morphotropie), welche bis zum vollkommensten Isogonismus reichen kann.

2. Fähigkeit feste Lösungen zu bilden (Synmorphismus), welche bis zur lückenlosen Mischbarkeit gehen kann.

Den gebräuchlichen Ausdruck Isomorphismus möchte ich für den Fall reservieren, daß Isogonismus und Synmorphismus gleichzeitig vorhanden sind. Dies scheint mir sowohl den Bedürfnissen einer rationellen Klassifikation, wie dem bisherigen Sprachgebrauch zu entsprechen.

In beiden Reihen hat man, wie schon oben betont wurde, einen graduellen kontinuierlichen Übergang von den entferntesten bis zu den vollkommensten Analogien. Es ist zwar zu empfehlen, das Wort Isomorphismus nur für Fälle weitgehender Ähnlichkeit zu gebrauchen; eine scharfe Abgrenzung ist jedoch in rationeller Weise nicht realisierbar.

Eine solche Abgrenzung kann auch nicht, wie viele Forscher gemeint haben und noch meinen, in der Additivität der physikalischen Eigenschaften der Mischkristalle gesucht werden.

Diese Überschätzung der reellen Bedeutung der Additivität ist von jeher eines der in diesem Studiengebiete am stärksten eingewurzelten Vorurteile gewesen und hat vielfach störend gewirkt,

ist aber eben nur ein Vorurteil, welches jeder theoretischen Begründung entbehrt.

Das einzige, was man erwarten darf, ist, daß wenn die Reihe der Mischkristalle eine lückenlose ist, ihre Eigenschaften durch eine kontinuierliche Kurve (d. h. ohne Knicke) darzustellen sein müssen, was für die Erstarrungskurve von mir und von Bakhuis Roozeboom dargelegt wurde; diese Kurve kann aber nicht nur von einer Geraden stark abweichen, sondern sogar Maximum- oder Minimumpunkte enthalten ([68]).

Auch kann man nicht sagen, daß ein geradliniger Verlauf einem höheren Grad des Isomorphismus entspricht. So bilden z. B. die Erstarrungspunkte der Gemische von Naphtalin und β-Naphtol fast genau eine gerade Linie, während diese Stoffe sowohl in der Kristallform, wie in den physikalischen Eigenschaften und in der chemischen Beschaffenheit doch beträchtliche Unterschiede zeigen.

Die Gemische des p-Dichlor-, p-Chlorbrom-, p-Dibrombenzols, deren gegenseitige Analogien in jeder Richtung die denkbar vollkommensten sind, liefern dagegen Erstarrungskurven mit stark ausgeprägten Minimumpunkten.

Ich möchte noch darauf aufmerksam machen, daß die Verhältnisse bei solchen Zustandsänderungen nicht von einer einzigen, sondern, wie oben mehrfach erörtert wurde, von zwei koniugierten Kurven: der Schmelzkurve und der Erstarrungskurve ausgedrückt werden. Diese zwei

Kurven können sich nur in den beiden Endpunkten und in den eventuell vorhandenen Maxima und Minima decken; offenbar könnte nur eine der beiden geradlinig sein, beide können es nicht. Warum die Additivität mehr für die Schmelzpunkte oder mehr für die Erstarrungspunkte gelten sollte, wäre nicht recht einzusehen ([69]).

Auch bezüglich anderer physikalischer Eigenschaften der Mischkristalle (Molekularvolumen, optische Eigenschaften usw.) beobachtet man bedeutende Abweichungen von der angeblichen Additivitätsregel. Aus diesem Grunde aber alle die betreffenden Stoffpaare von dem Olymp des Isomorphismus herabjagen, wie es ein so genialer und sonst so hochverdienter Forscher wie Retgers verlangte, hieße wohl in einen übertriebenen und ungerechtfertigten Apriorismus verfallen ([70]).

Dieses „Vorurteil der geraden Linie" ist ja in der Wissenschaft sehr verbreitet und fest eingewurzelt. Ein namhafter französischer Physiker hat sich in einer brieflichen Diskussion mit mir über die oben geschilderten Verhältnisse drastisch folgendermaßen geäußert: „il est étonnant combien il y-ait peu de chimistes qui puissent admettre qu'il y-ait dans la nature des courbes qui ne soient pas de droites."

7. Anwendungen des Isomorphismus auf die systematische Chemie.

Wir wollen uns jetzt mit den Anwendungen beschäftigen, welche die Lehre des Isomorphis-

mus und der festen Lösungen auf dem Gebiete der reinen und systematischen Chemie gefunden hat und finden kann.

Die Bedeutung des Isomorphismus für die Wahl der Atomgewichte gehört in die Geschichte der Chemie und ist so allgemein bekannt, daß ich mich über sie nicht auszulassen brauche. In letzter Zeit hat man vielfach die Anwesenheit oder das Fehlen des Isomorphismus bei den Verbindungen gewisser Elemente benutzt, um Schlüsse auf ihre relative Stellung im periodischen System zu ziehen. Die wahre Bedeutung des Isomorphismus in dieser Beziehung darf aber nicht überschätzt werden, wie dies manchmal geschehen ist.

Das einzige, was mit Wahrscheinlichkeit aus dem Isomorphismus zweier Stoffe geschlossen werden darf, ist, daß sie demselben Verbindungstypus angehören! Da nun die Stellung im periodischen System die Verbindungsform bestimmt, so ist es natürlich, daß die Reihen der isomorphogenen Elemente mit denjenigen der periodischen Klassifikation oft übereinstimmen. Das Vorhandensein des Isomorphismus bei den höchsten Oxydationsstufen zweier Elemente, sagt somit für die Begründung ihrer gegenseitigen Stellung im System nicht viel mehr aus als die bloße Tatsache, daß diese Oxydationsstufen derselben Verbindungsform angehören ([71]).

Ich wende mich nun etwas genauer zu der Anwendbarkeit unserer früher besprochenen Untersuchungen auf die Bestimmung der Konstitutions-

und Konfigurationsformeln organischer Verbindungen. Es wird sich selbstverständlich nie darum handeln, eine Strukturformel allein auf Grund solcher Versuche abzuleiten, sondern nur darum, unter einigen Formeln eine Wahl zu treffen, wenn uns die chemischen Methoden noch im Zweifel lassen.

Daß aus Garellis Regel für die ringförmigen Molekeln interessante Schlüsse gezogen werden können, hat er selbst gezeigt. Durch Studien über das Verhalten des Nikotins, des Tropanins und des Granatanins in geeigneten Lösungsmitteln kam er zu Resultaten, welche mit den Ergebnissen chemischer Forschung in bestem Einklang stehen ([72]).

Ich fand, daß, ähnlich wie im allgemeinen die echten Nitroso- mit den entsprechenden Nitrokörpern, so auch das p-Nitrosodimethylanilin mit dem p-Nitrodimethylanilin feste Lösungen gibt; Jäger fand später einen strengen Isogonismus. Aus diesen Resultaten konnte ich den Schluß ziehen, daß dem erstgenannten Stoff, wenigstens im festen Zustande, die Konstitution eines echten Nitrosoderivates zukommt, und nicht die von mehreren Forschern vertretene chinoide Formel. Zu demselben Resultat kamen dann Angeli und Velardi auf rein chemischem Wege ([73]).

Vom Verfasser wurde beobachtet, daß die Dimethylester der Fumar- und Acetylendicarbonsäure mit dem entsprechenden Ester der Bernsteinsäure Mischkristalle liefern; Maleinsäureester dagegen nicht. Durch Versuche von mir und Garelli fanden sich noch andere solcher Gruppen;

die wichtigsten von ihnen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Gesättigte Verbindungen	Es bilden keine festen Lösungen mit den gesättigten Verbindungen	Es bilden feste Lösungen mit den gesättigten Verbindungen	
	Äthylenderivate	Äthylenderivate	Acetylenderivate
Bernsteinsaures Dimethyl	Maleinsaures Dimethyl (flüssig)	Fumarsaures Dimethyl (Smp. 102°)	Acetylendicarbonsaures Dimethyl
Buttersäure	Isocrotonsäure (flüssig)	Crotonsäure (Smp. 72°)	—
Phenylpropionsäure	Allozimmtsäure (Smp. 69°)	Gew. Zimmtsäure (Smp. 133°)	Phenylpropiolsäure
Dibenzyl	Isostilben (flüssig)	Stilben (Smp. 124°)	Tolan

Daraus darf geschlossen werden, daß den Derivaten der dritten Kolumne Konfigurationsformeln zukommen, welche sich den begünstigten Konfigurationen der respektiven gesättigten Stoffe nähern. Mit diesen Verhältnissen sind andere physikalische und chemische Eigenschaften in bestem Einklang.

Alle Verbindungen der dritten Spalte sind: höher schmelzbar, weniger löslich und stabiler als ihre Isomeren in der zweiten Spalte; die letzteren wandeln sich leicht in die ersteren um, z. B. durch Einwirkung von Spuren Jod oder von Lichtstrahlen. Es ist daraus zu schließen, daß sämtliche Körper der dritten Spalte die fumaroide und diejenigen der zweiten die maleinoide Raumformel besitzen, wenn auch die meisten Autoren bei einigen derselben anderer Meinung sind ([74]).

Nimmt man, wie schon früher vermutet wurde und auch sehr plausibel erscheint, an, daß die begünstigte Form der Bernsteinsäure jene ist, in welcher die zwei Karboxylgruppen möglichst entfernt liegen, so ist sofort ersichtlich, daß diese Konfiguration der fumaroiden und nicht der maleinoiden Modifikation der Äthylenderivate ähnlich ist.

```
          H
      H\  |  /COOH
         \C/
          |
         /C\
  COOH/   |  \H
          H
```

Bernsteinsäure.

```
 H\     /COOH          H\     /COOH
   \C /                  \C /
   /  \                  /  \
   \  /                  \  /
    C                      C
COOH/   \H               H/   \COOH
```

Fumarsäure. Maleïnsäure.

Da ferner Stilben mit Azobenzol isomorph ist, und dieser Stoff auch mit Benzylidenanilin feste Lösungen gibt, so werden die letztgenannten Körper Raumformeln besitzen, welche derjenigen des Stilbens ähneln. Und da für Stilben nach dem Gesagten die fumaroïde Form abzuleiten ist, so dürften Azobenzol und Benzylidenanilin ebenfalls die Antikonfiguration besitzen:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ H-C-C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5-C-H \\ \| \\ N-C_6H_5 \end{array}$$

Stilben. Benzylidenanilin.

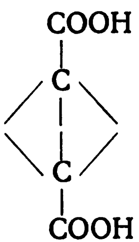
$$\begin{array}{c} C_6H_5-N \\ \| \\ N-C_6H_5 \end{array}$$

Azobenzol.

Daß derartige Stereoisomerien bei Stickstoffverbindungen vorkommen können, ist von den Oximen und Diazokörpern schon längst bekannt.

Die gewöhnliche Formel der Acetylenderivate nach dem Schema von van 't Hoff z. B.:

COOH



COOH

gibt allerdings keine befriedigende Erklärung der Tatsache, daß auch diese Körper mit den gesättigten und fumaroiden Isogonismus oder Syn-

morphismus zeigen. Pfeiffer hat aber vor kurzem eine neue Hypothese aufgestellt, nach welcher bei den ungesättigten Verbindungen eher latente Valenzen als mehrfache Bindungen anzunehmen sind. Die daraus abzuleitenden Formeln wären folgende:

```
         H
    H\   |  /COOH
      \  C /
         |
         C
COOH/   | \H
         H
```

Bernsteinsäure.

```
    H\   |  /COOH
      \  C /
         |
         C
COOH/   | \H
```

Fumarsäure.

```
      \  |  /COOH
       \ C /
         |
         C
COOH/   | \
```

Acetylendicarbonsäure.

Wie sofort ersichtlich, wären diese Formeln mit meinen Resultaten in bester Übereinstimmung ([75]).

Nicht mit Unrecht hat somit van 't Hoff von den vorliegenden Untersuchungen gesagt, daß sie „eine Beleuchtung der stereochemischen Verhältnisse in Aussicht stellen“ ([76]).

8. Isomorphismus der Elemente.

Bei allen bisherigen Erörterungen war immer von Verbindungen die Rede, nie von den Elementen selbst. Tatsächlich waren bis vor kurzem

unsere Kenntnisse über den Isomorphismus der Elemente äußerst spärlich. Für ziemlich viele war zwar die Kristallform bekannt; aus den betreffenden Daten war aber kein sicherer Schluß zu ziehen, schon angesichts der Tatsache, daß diese Kristallformen fast ausnahmlos dem regulären und hexagonalen System angehören. Über das Auftreten von Synmorphismus war so gut wie nichts bekannt.

Die Sachlage hat sich nun in der allerletzten Zeit wesentlich geändert, seitdem mehrere Forscher und besonders G. Tammann das Studium der Metallegierungen mit unermüdlichem Eifer und erstaunlichem Erfolg begonnen haben. Wie schon früher erwähnt, wurden bis jetzt nicht weniger als 140 Elementenpaare durch Bestimmung der vollständigen Erstarrungs- und Umwandlungskurven und unter Anwendung der sog. Methode der thermischen Analyse untersucht.

Die erhaltenen Resultate sind in der beigefügten Tafel ausführlich wiedergegeben, und bezüglich der Einzelheiten verweise ich auf sie.

Was uns hier speziell interessiert, ist die Tatsache, daß von den 140 studierten Paaren mehr als die Hälfte, d. h. 77, Mischkristalle liefern. Bei 23 dieser Fälle bilden sich Mischkristalle in allen Verhältnissen; bei den übrigen 54 weist die Reihe der festen Lösungen eine Lücke auf. Die letztere Gruppe läßt sich noch folgendermaßen einteilen: in 12 Fällen bilden sich die Mischkristalle von beiden Seiten aus, bei 37 dagegen nur von einer

Seite, d. h. nur das eine der Elemente löst das andere in festem Zustand auf; 5 Fälle sind zu unvollständig bestimmt, um über diesen Punkt entscheiden zu können.

Bei nicht weniger als 36 binären Gemischen ist die Ausscheidung der Mischkristalle von dem Auftreten von Verbindungen begleitet; hier finden wir somit das schon früher ausführlich besprochene Verhalten, daß Verbindungen mit einer oder beiden der Komponenten oder mit anderen Verbindungen zusammenkristallisieren. Bei den übrigen 41 Gemischen findet dagegen keine Ausscheidung von Additionsprodukten statt.

Ferner springt sofort in die Augen, daß der Isomorphismus zwischen den Elementen weit mehr verbreitet ist als zwischen ihren Verbindungen. Nur bei 30 von den eben angeführten 77 Paaren findet sich der Isomorphismus oder Isopolymorphismus auch bei Verbindungen wieder; dies sind zum großen Teil die Systeme, bei denen der Isomorphismus der Grundstoffe am vollkommensten ist. Bei 47 Paaren zeigen sich Elemente als selbst isomorph oder synmorph, die sonst in Verbindungen nie isomorphogen auftreten.

Nur in 4 binären Gemischen ist das gegenteilige Verhalten zu beobachten, d. h. es kristallisieren Elemente aus ihrer Schmelze rein aus, deren Derivate isomorph oder isodimorph sind.

Die Ursache dieser größeren Neigung der Elemente, feste Lösungen zu geben, ist wohl in dem oben studierten Einfluß der Temperatur zu

suchen, da es sich bei den betreffenden Fällen durchweg um relativ hochschmelzende Metalle handelt. Tammann hat eine Regel aufgestellt (vgl. S. 54), nach der, falls die Reihe der Mischkristalle eine Lücke aufweist, der höher schmelzende Bestandteil mehr von dem niedriger schmelzenden aufnimmt als umgekehrt. Von 49 genau untersuchten Gemischen bestätigen 44 diese Regel, nur 5 sprechen dagegen.

Wenn man die gewonnenen Resultate vom Standpunkte des periodischen Systems betrachtet, so sieht man (vgl. die Tafel), daß die Elemente, welche derselben natürlichen Gruppe oder benachbarten Gruppen der Mendelejeffschen Anordnung angehören, im allgemeinen die Neigung besitzen, Mischkristalle (und nicht Verbindungen) zu geben.

Ausnahmen sind jedenfalls vorhanden. Besonders befremdend wirken die Erscheinungen bei den Elementen der zweiten Hälfte der zweiten Gruppe: Mg, Zn, Cd. Während das entfernter liegende Paar Magnesium—Cadmium in allen Verhältnissen zusammenkristallisiert, wollen die näherliegenden Homologen Magnesium und Zink dies nicht einmal spurenweise tun, und ebenso verhalten sich Zink und Cadmium.

Mit den stufenweisen Änderungen, welche für das periodische System charakteristisch sind, stimmt dagegen das gegenseitige Verhalten der Halogene bestens überein. Chlor und Brom liefern eine lückenlose Reihe fester Lösungen; Brom und

Jod eine Verbindung BrJ, welche mit beiden Bestandteilen wiederum isomorph ist; die am entferntesten liegenden, Chlor und Jod, zwei regelrechte Verbindungen, unveränderlicher Zusammensetzung, JCl und JCl_3.

Daß die bisher festgestellten Beziehungen noch nicht erschöpfender und allgemeiner Natur sind, darf uns nicht überraschen, denn die Zahl der untersuchten Elementenpaare ist, obgleich sehr groß im Verhältnis zum menschlichen Arbeitsvermögen und in Anbetracht der praktischen Schwierigkeiten, doch noch klein im Vergleich mit der Zahl der überhaupt möglichen Fälle. Könnten doch aus den 79 Elementen, welche die letzte Atomgewichtstabelle enthält, genau 3081 binäre Gemische hergestellt werden! ([77]).

9. Kristallographische und thermische Arbeitsmethoden.

Bei den uns interessierenden Untersuchungen können hauptsächlich zwei Arbeitsmethoden zur Anwendung kommen: die kristallographische und die kryoskopische oder thermische.

Das kristallographische Verfahren zeigt neben großer Genauigkeit mehrere wesentliche Nachteile und vor allem eine sehr begrenzte Anwendbarkeit, welche von zahlreichen äußeren Umständen, Temperatur, Druck, Ausbildung der Kristalle usw. eingeschränkt wird.

Ferner kann diese Methode nicht entscheiden, ob man mit bloßem Isogonismus zu tun hat. Die

große Überlegenheit der thermischen Methode zeigt sich jedoch bei dem so häufigen Auftreten des Isopolymorphismus. Negative Ergebnisse kristallographischer Messungen dürfen aus diesem Grunde nie als entscheidend angesehen werden. Denn wir wissen jetzt, eine wie allgemein verbreitete Erscheinung der Polymorphismus ist.

Wir müssen aber vor allem bedenken, daß wir unsere Versuchsbedingungen bezüglich der Temperatur zwar ziemlich leicht und in einem relativ großen Umfang zu ändern vermögen, daß uns aber das Arbeiten unter Drucken, welche von dem gewöhnlichen verschieden sind, ungeheure Schwierigkeiten bietet.

Die in dieser Richtung gemachten Erfahrungen haben uns, so spärlich sie noch sind, schon gelehrt, welch tiefgreifende Änderungen die Erscheinungen des Schmelzens und der Umwandlung der Kristalle durch hohe Drucke erleiden. Es treten fast immer neue polymorphe Modifikationen auf, es kehren sich Stabilitätsverhältnisse um usw.

So überlegen die thermische Methode in dem genannten Sinne sein mag, so ist es doch immer zu empfehlen, überall, wenn angängig, beide Methoden gleichzeitig anzuwenden ([78]).

Schluß.

Ich bin nunmehr am Ende meiner Betrachtungen angelangt. Wir konnten aus ihnen entnehmen, daß unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete trotz der

fleißigen Bemühungen vieler Forscher noch recht unvollständig sind; insbesondere entziehen sich die sicher vorhandenen allgemeinen Gesetze noch unserer Kenntnis. Und wenn wir bedenken, auf einen wie beschränkten Teil der überhaupt möglichen und denkbaren Verhältnisse sich unsere Erfahrung erstreckt, so darf unsere Unfähigkeit, allgemein geltende Gesetze abzuleiten, uns keineswegs überraschen.

Wir gleichen einem Gefangenen, welcher aus seinem Kerker von der weiten, vielseitigen Landschaft, die sich ringsumher ausbreitet, nur einen schmalen Streifen durch seine engen Fenster erschauen und nach allen anderen Richtungen höchstens hie und da durch mühselig gebohrte Löcher flüchtige Blicke werfen kann. Versucht er trotzdem, sich die ganze Landschaft in seiner Phantasie auszumalen, so darf es nicht verwundern, wenn ihm dies trotz alles Scharfsinns und aller Einbildungskraft nicht gelingt, und das erhaltene Bild von der Wahrheit in vielen Punkten abweicht.

Dies soll uns nicht bedrücken, sondern vielmehr anspornen, zur Niederwerfung der starken Mauern, welche uns den vollen Anblick der Wahrheit wehren, nach Kräften beizutragen. Noch mehr als jene Fortschritte, welche die Kraft unseres Auges für die Betrachtung schon zugänglicher Regionen schärfen, bedeuten diejenigen einen wesentlichen Erfolg, welche unser Gesichtsfeld verbreitern und uns dadurch ganz neue Ausblicke eröffnen.

Anmerkungen.

(1) Es sind die Diskussionen und Polemiken gemeint, welche in den Jahren 1895 bis 1900 zwischen F. W. Küster, G. Bodlaender einerseits, F. Garelli und dem Verfasser andrerseits stattgefunden haben; über dieselben wird später ausführlicher berichtet werden (s. S. 12 f. und Anm. 20).

(2) S. Arrhenius — Theorien der Chemie, S. 36—37. Diese Äußerung findet sich in einer Diskussion über die Gültigkeit des Daltonschen Gesetzes, in welcher sich Arrhenius gegen die Erörterungen von Franz Wald ausspricht. Er betont, daß das Gesetz von Dalton sich auf die Existenz fester Körper von unveränderlicher Zusammensetzung stützt.

Arrhenius hebt somit „die große Verschiedenheit der drei Aggregatzustände hervor". „Die gemeinsame Eigentümlichkeit des flüssigen und gasförmigen Zustandes ist die Beweglichkeit der Stoffteilchen gegeneinander", welche zu Diffusionsprozessen bis zur vollständigen Mischung führt. „Wenn wir nun zu festen Körpern übergehen, wird alles ganz anders; wir können einen Eiskristall und einen Chlornatriumkristall noch so dicht aneinanderlegen, bei einer Temperatur unter —21,3° bleiben sie unverändert, sie mischen sich nicht miteinander. Es gibt einige bemerkenswerte Ausnahmen* von dieser Regel. Einige Stoffe mischen sich zu sog. festen Lösungen. Aber die festen Lösungen sind seltene Erscheinungen,* so daß wir hier davon absehen können."

Wir werden später sehen, daß unter den 140 von Tam-

* Von mir gesperrt.

mann u. a. untersuchten Elementenpaaren mehr als die Hälfte (77) aus ihren Schmelzen Mischkristalle ausscheiden. Ferner ist in der Mineralogie von jeher bekannt, daß von den Mineralien, besonders von denen, die sich bei höherer Temperatur gebildet haben, recht wenige rein vorkommen; die überwiegende Mehrzahl enthält dagegen fast immer sog. „vikariierende Bestandteile", d. h. isomorphe Beimengungen. Es ist somit klar, daß die festen Lösungen weder als seltene Erscheinungen noch als Ausnahmen bezeichnet werden können.

Die Bildung von Mischkristallen ist relativ selten bei gewöhnlicher, d. h. verhältnismäßig tiefer Temperatur; bei steigender Temperatur nimmt ihre Häufigkeit, wie aus später zu besprechenden Beobachtungen hervorgeht, ganz bedeutend zu; dort werden umgekehrt die reinen Kristalle zu den Seltenheiten gehören.

Der Hauptstreit zwischen Wald und seinen Gegnern wird später (s. Anm. 36) besprochen. Vorläufig soll betont werden, daß Wald in diesem Punkte durchaus recht hat; zwischen dem kristallinischen und den übrigen Aggregatzuständen ist wohl ein quantitativer, aber kein prinzipieller Unterschied zu machen. Vgl. dazu die Antwort von Wald: „Das nächste Problem der Chemie" — Annalen der Naturphilosophie — Bd. VI, 2—5.

(8) „Über feste Lösungen und Molekulargewichtsbestimmung an festen Körpern". Zeitschr. f. physikal. Chemie *5*, 322 (1890). van 't Hoff hat dann die Untersuchung von van Bijlert (Zeitschr. f. physikal. Chemie *8*, 343 (1891)) veranlaßt, welche die Richtigkeit seiner Vermutung zuerst bestätigte; später hat er jedoch an der experimentellen Bearbeitung seiner Theorie nicht weiter teilgenommen. Doch ist er auf die Frage in mehreren Publikationen allgemeinen Charakters zurückgekommen; siehe: „Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie" Heft I S. 49—50; Heft II S. 62—70. „Über die Theorie der Lösungen", Ahrens' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. V Heft I S. 23—30.

(4) Vor kurzem hat Lecocq de Boisbaudran (Comptes rendus *142*, 196 (1906)) die Priorität der Einführung des Begriffes und der Bezeichnung „feste Lösung" für sich in Anspruch genommen. Er gründet seine Reklamation auf folgende Tatsachen: Am 29. Juni und 21. August 1866 legte er der Academie des Sciences in Paris zwei Noten über die Theorie der Übersättigungserscheinungen vor; dieselben wurden aber damals nicht in die Comptes rendus aufgenommen, da „elles contenaient, je l'avoue, quelques hypothèses un peu risquées". Einige Punkte derselben wurden später (Comptes rendus *113*, 832. 1891) in einer Note „Remarques sur l'histoire de la sursaturation" wiedergegeben.

Besonders bemerkenswert ist folgender Passus aus der unveröffentlichten Note vom 21. August 1866. „Je n'hesite pas a attribuer a la même cause, c'est-a-dire a un isomorphisme approché les phénomènes suivants:

„1⁰ La dissolution de certains* corps solides les uns dans les autres (isomorphisme de Mitscherlich);

2⁰ La dissolution de beaucoup* de liquides les uns dans les autres;

3⁰ La dissolution de toutes* les vapeurs les unes dans les autres."

Es muß anerkannt werden, daß hier die Analogie der drei Erscheinungsreihen mit vollkommener Klarheit ausgedrückt war; es ist aber zu bemerken, daß diese Ausführungen erst am 14. Dezember 1891, d. h. mehr als anderthalb Jahre nach der Publikation van 't Hoffs (29. April 1890) zur Kenntnis der Öffentlichkeit gelangt sind.

Lecocq de Boisbaudran hat zwar in seinen Untersuchungen über Fluoreszenz (zahlreiche Noten in den Comptes rendus 1886—1890) beobachtet, daß reine Oxyde kaum fluoreszieren, während Gemische derselben es tun, und dabei von „dissolvants solides" gesprochen. Diesen Begriff hat er jedoch weder entwickelt und erklärt, noch mit anderen Tatsachen in Verbindung gebracht.

---

* Im Original unterstrichen.

(⁶) Die von van 't Hoff angeführten Beispiele sind aus den Untersuchungen von J. F. Eykman (Zeitschr. f. physikal. Chemie *4*, 497 (1889)) und E. Paternò (Gazz. chim. ital. *19*, 666 (1889)) entnommen und sind folgende:

m-Kresol in Phenol	(Mol. Depression	gef.	48	anstatt	70—74)
Aldoxim in Acetoxim	(„	„	46½	„	55)
Tiophen in Benzol	(„	„	34	„	53)
Pyridin in Benzol	(„	„	47	„	53)
Piperidin in Benzol	(„	„	41	„	53)

Zu diesen Beispielen hätte noch eines hinzugefügt werden können, nämlich die von Magnanini (Gazz. chim. ital. *19*, 144 (1889)) beobachtete Anomalie von Pyrrol in Benzol (Mol. Depr. gef. 36 anstatt 53).

Was diese Anomalien von den übrigen unterscheidet, welche die Hydroxylderivate in Kohlenwasserstoffen aufweisen und die durch Assoziation der gelösten Molekeln verursacht sind, ist der Umstand, daß der Anomaliegrad bei den ersteren mit wachsender Konzentration ziemlich konstant bleibt, während er bei den letzteren erheblich wächst. Vgl. die nachstehenden Daten von Paternò (l. c.):

Thiophen in Benzol			Äthylalkohol in Benzol		
Konz.	Mol. Depr.	Mol. Gew.	Konz.	Mol. Depr.	Mol. Gew.
0.85	33.7	132	0.98	36.8	61
2.10	32.7	136	2.09	29.0	78
8.48	30.9	144	8.50	13.5	155
		Theor. Wert=84			Theor. Wert=46

In einigen Fällen können beide Anomaliearten gleichzeitig vorkommen; so z. B. bei Phenol in Benzol, wie es von Garelli und von mir bewiesen worden ist.

Schon Eykman (l. c. S. 509) hatte als Ursache der Anomalie die Bildung von Mischkristallen vermutet. Paternò hob ebenfalls hervor, daß, wenn das Lösungsmittel nicht rein

ausfriert, sondern etwas gelösten Stoff mit sich nimmt, die Erniedrigungen kleiner als die normalen sein müssen.

Endlich sei erwähnt, daß Tammann (Zeitschr. f. physikal. Chemie *3*, 445 (1889)) schon beobachtet hatte, daß bei der Lösung einiger Metalle in Quecksilber anstatt einer Erniedrigung eine Erhöhung des Gefrierpunktes eintritt, er hatte richtig betont, daß dies geschieht, wenn der Gehalt gelöster Substanz in der kristallisierten Masse größer ist als derjenige der flüssigen Phase.

(6) Die hier aufgenommene allgemeine Definition der Lösungen ist in dieser Form von van 't Hoff selbst in seiner oben angeführten Abhandlung gegeben worden. Die Behandlung der Gasgemische als Lösungen wurde zuerst von Ostwald in seinem Lehrb. d. allg. Chemie (Bd. I) durchgeführt.

Gebilde wie die oben definierten bezeichnet W. Nernst als „physikalische Gemische" (Theoretische Chemie, V. Aufl., S. 30, 98). Bodländer (Über feste Lösungen, Neues Jahrb. f. Mineralog. Beilage-Band XII, 52—53. 1898) definiert die Lösungen als „homogene Mischungen von zwei oder mehr Stoffen, in kontinuierlichen Verhältnissen, bei denen die Eigenschaften jedes Bestandteiles durch die Gegenwart und Menge der anderen Bestandteile beeinflußt werden."

Infolge der (von mir unterstrichenen) einschränkenden Bedingung bemerkt er, daß „Mischungen von Gasen, die unter mäßigem Druck stehen, demnach nicht als Lösungen anzusehen sind, weil die Eigenschaften jedes Bestandteiles durch die Gegenwart anderer Bestandteile nicht beeinflußt werden." Diese Definition würde es vielleicht gestatten, auch einige isomorphe Gemische aus der Klasse der festen Lösungen auszuschließen, und man hat auch versucht, sie zu diesem Zweck auszunutzen.

Der Vorteil dieser Einschränkung läßt sich aber nicht einsehen; sie könnte nur verwickelnd wirken, denn sie würde die Gasgemische unnötigerweise in zwei Gruppen teilen: solche, welche dem Daltonschen Gesetz nicht folgen und

somit als Lösungen anzusehen sind und solche, welche diesem Gesetz gehorchen und aus den Lösungen auszuschließen wären. Streng genommen, wären vom letzteren Typus recht wenige Beispiele zu finden, denn Abweichungen von den Gasgesetzen sind bei reellen Gasen überall vorhanden.

(7) Dieser Vorgang ist um so interessanter, als zu seiner Erklärung schwerlich an eine chemische Reaktion gedacht werden kann (Violle, Compt. rend. *94*, 28 (1882); Sydney Marsden, Proc. Soc. Edinburgh, *10*, 172).

(8) Über gegenseitige Diffusion von Metallen liegen zahlreiche Versuche vor. Siehe Roberts Austen (Philos. Trans. *187 A*, 409 (1896)). Er benutzt Gold und Blei. Ein Zylinder von reinem Blei wird auf eine Goldplatte aufgelötet oder angepreßt. Die Bewegung des Goldes im Blei ist bereits bei 100° meßbar, wenn der Versuch etwa sechs Wochen dauert. Es wurden folgende Diffusionskonstanten beobachtet (in gr, cm, Tag):

bei	100° —	D. K.	0,00002
„	165° —	„	0,0045
„	200° —	„	0,0075
„	251° —	„	0,027

Ähnliche Versuche sind von Spring (Zeitschr. f. physikal. Chemie *15*, 73 (1894)) angestellt worden, welcher zwei Zylinder verschiedener Metalle in einer Presse zusammendrückte, während sie in einem Heizbade einer zweckmäßigen Temperatur ausgesetzt waren. Es ergab sich, daß bei 400° Zink und Kupfer in 7 Stunden über eine Strecke von 18 mm, Kadmium und Kupfer bei 295° in 5 Stunden über 15 mm ineinander gewandert waren.

Das Eindringen des Kohlenstoffs in Eisen und der umgekehrte Vorgang sind hauptsächlich von Colson studiert worden (Compt. rend. *93*, 1074 (1881); *94*, 26 (1882)). Er gibt an, daß die von der Kohle aufgenommene Menge des Eisens umgekehrt proportional der Entfernung vom Eisen abnimmt, wie es das Ficksche Gesetz der Diffusion verlangt.

So wurden bei den Entfernungen [illegible] die Mengen [illegible] 1.0, 0.6 mg. Eisen gefunden. Alle diese Versuche sind natürlich bei Temperaturen ausgeführt, die niedriger als die eutektische des betreffenden Gemisches liegen.

Ebenso fand er, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs im Eisen vom anfänglichen Kohlenstoffgehalt des Eisens, unter sonst gleichen Umständen, unabhängig ist, wenigstens bis zur Stahlbildung. Geht man weiter, treten andere Gesetze ein. Tatsächlich weiß man jetzt, daß sich bei der Karburierung des Eisens zuerst eine feste Lösung (Martensit) bildet, welche dann in eine chemische Verbindung Fe_3C (Cementit) übergeht.

Als ein Beispiel derartiger Erscheinungen führt Roberts-Austen (l. c.) das in Agordo (Venetien) schon seit 1692 ausgeübte Verfahren des „Kern-Röstens" an, bei welchem durch eine langsame Röstung von kupfer- und silberhaltigen Eisenpyriten Kupfer ins Innere und Silber an die Oberfläche des Stückes wandert.

(*) Daß die elektrische Leitfähigkeit des Glases elektrolytischer Natur ist, wurde zuerst von Helmholtz nachgewiesen (Faraday Lecture 1881). Die Erscheinungen wurden dann besonders eingehend von Warburg und seinen Schülern studiert (Wied. Ann. d. Phys. *21*, 622 (1884); *32*, 447 (1887); *35*, 455 (1888); *41*, 18 (1890)). Hierbei ergab sich, daß die Na-Ionen mit der größeren Geschwindigkeit wandern. Auch Bergkristall leitet elektrolytisch und ebenso nach O. Lehmann (Wied. Ann. d. Phys. *38*, 396 (1889)) festes Jodsilber.

Sehr wichtig sind dann die Arbeiten von Nernst (Zeitschr. f. Elektroch. *6*, 41 (1899); *7*, 373 (1900)). Er fand, daß das Leitvermögen seiner bekannten Glühkörper, welche aus Gemischen von Oxyden, insbesondere des Magnesiums, des Siliciums, des Zirkons und einiger seltener Erden bestehen und zu Beleuchtungszwecken Verwendung finden, elektrolytischer Natur ist. Dies erhellt schon aus dem Umstande, daß der betreffende Temperaturkoeffizient positiv und zwar ungemein groß ist, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Temperatur	600	700	800	900	1000	1100°
Spez. Leitf.	0,03	0,16	0,64	1,84	3,6	$9{,}9 \times 10^{-2}$

Fernere Beweise bietet die Beobachtung, daß beigemengte farbige Oxyde, wie diejenigen des Eisens und des Cers deutlich sichtbar an die Kathode wandern; Stifte, die viel Magnesia enthalten, geben nach einiger Zeit deutliche Auswüchse an der Kathode, die offenbar von verbranntem Magnesium herrühren. Stifte, die durch Gleichstrom im Glühen erhalten werden, zeigen deutliche polare Unterschiede an den beiden Elektroden; die Kathode ist immer viel dunkler als die Anode, weil dort Metall ausgeschieden wird, das sofort zu Oxyd verbrennt.

Endlich sind die wichtigen Untersuchungen von Haber und seinen Mitarbeitern zu erwähnen. Die im Text zitierte Arbeit (Zeitschr. anorg. Ch. *57,* 154 (1908)) bringt eine Bestätigung des Faradayschen Gesetzes, welche in Anbetracht der sehr erheblichen Schwierigkeiten der Versuche und der Analyse, als recht befriedigend betrachtet werden darf. Die Abweichungen schwanken zwischen $+11{,}4\,\%$ und $-9\,\%$.

Schon früher (Zeitschr. anorg. Ch. *41,* 407 (1904); *51,* 245 (1906)) hatte Haber die elektrolytische Natur des Leitvermögens einiger fester Barytsalze festgestellt und auf Grund dieser Tatsachen feste Daniell-Ketten mit gut meßbarer elektromotorischer Kraft konstruiert.

([10]) Bull. Soc. Chim. de Paris *44,* 166 (1885). Die Versuche sind u. a. an einem Gemisch von Bariumsulfat und Natriumkarbonat oder an der reziproken Mischung ausgeführt. Beim Zusammenpressen eines äquimolekulären Gemisches des ersteren Paares unter 6000 Atm. beobachtete er nämlich eine bis zu 20 Prozent gehende Doppelzersetzung, welche sich beim reziproken System entsprechend zu 80 Prozent ergab. Die Umwandlung schreitet auch nach Aufhebung des Druckes fort.

([11]) Siehe u. a. Bodländer, loco citato, S. 64.

([12]) Die praktische Beständigkeit vieler Systeme, welche theoretisch als instabil anzusehen sind, ist jetzt allgemein be-

kannt. Diese Tatsache ist zuerst von dem französischen Forscher J. Moutier in besonders klarer Weise ausgedrückt worden (Bulletin de la Société philomathique [7] *4*, 86 (1880); Encyclopédie chimique de Frémy, t. II, 1881). Dieser „Satz von Moutier" ist von Duhem in folgender Weise formuliert worden: „Toutes les fois que la thermodynamique annonce qu'un certain état sera, pour le système qu'on étudie, un état d'équilibre, l'expérience montre que le système, placé en cet état, y demeure effectivement en équilibre. Mais lorsque la thermodynamique annonce que le système étudie, placé en un certain état, y subira une modification determinée, il peut arriver que le système, placé en cet état, y demeure en équilibre" (Thermodynamique et Chimie 129).

Solche stationäre Zustände, welche nach der Thermodynamik instabil sein sollten, können zwiefacher Art sein: Erstens sog. Überschreitungserscheinungen (Überhitzung von Flüssigkeiten, Unterkühlung von Schmelzen, Übersättigung von Lösungen, Verzögerung in der Umwandlung polymorpher Modifikationen usw.), welche durch eine Spur der ausbleibenden Phase aufgehoben werden. Zweitens wirkliche Endzustände, welche jedoch nur von einer Seite erreicht werden können; für solche Systeme hat Duhem die Bezeichnung „falsche Gleichgewichte" eingeführt. Die wirkliche Existenz solcher falschen Gleichgewichte ist jedoch von mehreren Seiten (Ostwald, Bodenstein u. a.) verneint worden.

([15]) Es wäre natürlich nicht zweckmäßig, die Frage über die Existenz und Natur der flüssigen und fließenden Kristalle, über welche in der letzten Zeit so viel und lebhaft diskutiert wurde, hier eingehend zu entwickeln. Es soll jedoch betont werden, daß durch die neuesten Untersuchungen, besonders die von Schenck und von Vorländer, die wirkliche Existenz der von Lehmann entdeckten merkwürdigen Gebilde als homogene anisotrope Phasen für endgültig festgestellt betrachtet werden darf.

Die ältere Tammannsche Erklärung der fraglichen Er-

scheinungen, nach welcher dieselben durch Emulsion des geschmolzenen Stoffes mit beigemengten Verunreinigungen verursacht sein sollten, ist nunmehr von Tammann selbst aufgegeben worden, nachdem die Anzahl der liquokristallinischen Verbindungen sich, besonders durch die Arbeiten Vorländers, außerordentlich vermehrt hat und eine enge Beziehung zwischen der Eigenschaft, anisotrope Schmelzen zu liefern, und der chemischen Struktur festgestellt worden ist.

Tammann hat nun eine andere Theorie entworfen, nach welcher immer ein Emulsionszustand angenommen wird; derselbe soll durch das Vorhandensein zweier nicht mischbarer, tautomerer Modifikationen der betreffenden Verbindungen entstehen. Diese Erklärung erscheint nicht stichhaltiger als die frühere.

Zunächst geht aus den Untersuchungen vieler Autoren deutlich hervor, daß mehrere physikalische Eigenschaften der fraglichen Gebilde von denjenigen der gewöhnlichen Emulsionen noch stärker abweichen als von denen der starren Kristalle. Dann aber ist die Existenz von tautomeren Formen, die miteinander nicht mischbar sind, bisher nicht beobachtet worden, und die Möglichkeit einer solchen Tatsache erscheint auch wenig wahrscheinlich.

Aber noch mehr: es ist in letzter Zeit Vorländer gelungen nachzuweisen, daß, wo Tautomerie möglich ist, die kristallinisch-flüssige Phase fehlt, also bei p-Oxyazo- und p-Oxyazoxyverbindungen, Oxybenzoësäure, Oxyzimtsäure u. a. Andererseits tritt die kristallinische Flüssigkeit auf, sobald man in diesen Substanzen den tautomeren Wasserstoff durch Alphylierung und Acylierung festlegt (Kristallinisch-flüssige Substanzen — Ahrens' Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge Bd. XII Heft 9/10. 1908).

Ich möchte die Vermutung aussprechen, daß eine Beziehung zwischen der Schmelzwärme und der Starrheit oder Plastizität der Kristalle besteht; es erscheint wahrscheinlich, daß die Wärmemenge, welche nötig ist um den Kristallbau zu zersetzen um so kleiner ist, je weicher der Kristall und

umgekehrt. Ich weise auf mehrere Beispiele hin. Der Stoff mit der kleinsten Schmelzwärme ist Phosphor (für 1 gr. At. 0,15 Cal.); dann kommt das von mir untersuchte Äthylencyanid (für 1 gr. Mol. 0,94 Cal.). Tatsächlich geben beide Stoffe sehr weiche Kristalle (vgl. Bruni und Manuelli, Zeitschr. f. Elektroch. 1905, 860).

Die Wärmetönung beim Übergang von der anisotropen zur isotropen Flüssigkeit ist im allgemeinen sehr klein, bei mehreren Stoffen jedoch z. B. bei der p-Methoxyzimmtsäure von derselben Größenordnung wie die Schmelzwärme der oben genannten Stoffe. Mit der Plastizität und der geringen Schmelzwärme geht ferner die Neigung Mischkristalle zu geben Hand in Hand. Vgl. dazu S. 53 f. und Anm. 58.

Als zusammenfassende Werke über dieses Gebiet siehe: O. Lehmann, Flüssige Kristalle sowie Plastizität von Kristallen im allgemeinen, Leipzig 1904; R. Schenck, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, Leipzig 1905; D. Vorländer, loco citato.

([14]) Vgl. hierzu in erster Linie die zahlreichen Abhandlungen von Lecocq de Boisbaudran (Comp. rend. und Bullet. Soc. chim. de Paris 1885 bis 1890); Eilh. Wiedemann und G. C. Schmidt, Zeitschr. f. physikal. Chemie *18*, 529 (1895); G. C. Schmidt, Wied. Ann. [4] *9*, 703 (1902); Muthmann und Baur, Berichte *33*, 1748 (1900); Baur und Marc, Berichte *34*, 2460 (1901). Kurze Zusammenfassung und Literaturangaben in Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie Bd. III, 1 S. 163—164.

G. C. Schmidt, welcher die Wirkungen der sog. Kanalstrahlen besonders studierte, äußert sich folgendermaßen: „Die reinen Oxyde leuchten, selbst unter den Kathodenstrahlen, nicht oder nur sehr schwach; sobald sie aber eine Spur einer Beimengung enthalten, sobald also eine sog. feste Lösung vorliegt, fluoreszieren sie in ähnlicher Weise, wie viele gelöste Farbstoffe in Wasser und Alkohol unter dem Einfluß des Lichtes. Mischt man zwei Oxyde oder zwei Salze miteinander, z. B. $CaSO_4$ mit $MnSO_4$, so leuchten sie nicht; sobald man sie aber miteinander glüht, wobei das

Mangansalz in das Kalziumsalz eindringt oder von dem Kalziumsulfat gelöst wird, leuchtet das Mangansulfat intensiv grün."

Besonders bemerkenswert ist hierbei, daß ein Optimum der Leuchtkraft in manchen Fällen bei einem Gehalte von ungefähr 1 Prozent an dem festgelösten Oxyde auftritt, eine Tatsache, die lebhaft an dasselbe günstigste Verhältnis zwischen Thorium und Ceroxyd im Auerglühstrumpfe erinnert (s. unten).

(15) H. Bunte, Berichte *31,* 11 (1898). Von diesem Forscher ist zwar eine ganz andere Deutung dieser Erscheinungen entworfen worden; nach ihm sollen nämlich die Ceroxydteilchen durch die nichtleitende Masse des Thoriumoxyds isoliert werden und somit zu höherer Temperatur und Helligkeit gelangen. Bringt man aber, wie oben betont wurde, diese Tatsache in Beziehung mit den übrigen, früher zitierten Ergebnissen, so erscheint die Zurückführung der fraglichen Erscheinung auf eine Bildung fester Lösungen als besonders plausibel.

(16) Bruni, Rend. Accad. Lincei 1898, 2. sem., 138 und 347 (Sitz. 4. September und 18. Dezember 1898); Bakhuis Roozeboom, Akadem. Wiss. Amsterdam (Sitz. 24. September 1898); Zeitschr. f. physikal. Chemie *30,* 385 (1899).

Es würde zu weit führen, die ganze Theorie der Bildung und Umwandlung der Mischkristalle hier zu entwickeln. Ich verweise nur auf die oben zitierten Abhandlungen, sowie auf meine frühere zusammenfassende Publikation: Über feste Lösungen, Ahrens' Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Bd. VI Heft 12 (1901). Vgl. Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chemie Bd. III, 1. Heft.

Ein Punkt verdient jedoch besonders hervorgehoben zu werden. Küster (Zeitschr. f. physikal. Chemie *8,* 589 (1891)) meinte, daß die Erstarrung der isomorphen Mischungen bei konstanter Temperatur erfolge und daß die ausgeschiedene Kristallmasse die gleiche Zusammensetzung wie die Schmelze haben müsse. Bakhuis Roozebom und der Verfasser zeig-

ten, daß dies im allgemeinen unmöglich ist; auf Grund eines Theorems von Willard Gibbs gelingt es zu beweisen, daß die oben genannten Bedingungen nur dann erfüllt sein können, wenn die Erstarrungskurven einen Maximum- oder Minimumpunkt oder einen der Konzentrationsachse parallelen Verlauf haben.

Allgemein gilt die Regel: „Die Mischkristalle sind immer reicher als die Lösung an dem Körper, welcher eine Gefrierpunktserhöhung hervorruft und ärmer an dem, der eine Erniedrigung bewirkt."

Die Schmelz- und Erstarrungsverhältnisse sind somit nicht von einer, sondern von zwei Kurven dargestellt, deren eine die Zusammensetzung der Schmelzen darstellt, während die andere der Zusammensetzung der sich ausscheidenden Mischkristalle entspricht. Nach dem oben erwähnten Theorem von Gibbs dürfen diese beiden Kurven nur in den Maximum- oder Minimumpunkten oder in den horizontal verlaufenden Strecken zusammenfallen.

Diese Verhältnisse wiederholen sich bei den Umwandlungserscheinungen von Mischkristallen, welche in letzter Zeit besonders von Bakhuis Roozebom und seinen Schülern studiert worden sind.

Die Gesetze, welche die Bildung und Umwandlung von festen Lösungen beherrschen, sind somit eine Wiederholung derjenigen, welche für die Verdampfung flüssiger Gemische obwalten.

(17) Um die Bildung homogener Mischkristalle durch Sublimation mit Sicherheit konstatieren zu können, wurden Mischungen von einem farblosen und einem farbigen Stoff angewandt, ein Kunstgriff, welcher schon von J. Retgers für die aus wässerigen Lösungen ausgeschiedenen Kristalle angewandt worden war. Folgende Paare kamen zur Anwendung: Stilben (farblos) und Azobenzol (orangerot); Quecksilberbromid (farblos) und Quecksilberjodid (rot bzw. gelb je nach der polymorphen Modifikation); Quecksilberchlorid und Quecksilberjodid.

Die durch Zusammenschmelzen der beiden Bestandteile

erzeugten Gemische wurden in ein Glasrohr gebracht, dieses luftleer gepumpt und dann der die Kristalle enthaltende Teil auf eine passende Temperatur erhitzt, während der obere Teil kühl blieb.

Die mit $HgBr_2 + HgJ_2$ erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

	Mol-prozent HgJ_2		
	in der anfänglichen Mischung C_0	im Sublimat C_1	$\frac{C_1}{C_0}$
I	15,89	14,96	0,94
II	37,73	31,35	0,85
III	51,95	44,67	0,86
IV	76,07	69,76	0,92

(Bruni und Padoa, Rend. Accad. Lincei, 1902, 1. sem. 565).

(18) Wie bei der Bestimmung der Umwandlungspunkte im allgemeinen sind auch hier die Arbeiten von Bellati und seinen Mitarbeitern bahnbrechend gewesen. Die Analogie zwischen Umwandlungserscheinungen bei Mischkristallen und dem Gefrieren von Lösungen ist schon in dem Titel der Abhandlung von Bellati und Lussana ausgesprochen: „Sul modo come varia la temperatura di trasformazione del nitro per l'aggiunta di nitrati e sul nesso di tale variazione coll'abbassamento del punto di gelo delle soluzioni diluite" (Atti Ist. Veneto [7] *2*, 995 (1891)).

Aus ihren Untersuchungen erhalten sie jedoch ziemlich abweichende Resultate, deren Erklärung aber leicht zu finden ist und von Rothmund gegeben wurde (Zeitschr. f. physikal. Chemie *24*, 705 (1897)). Bei der Anwendung ihrer Analogie hatten Bellati und Lussana die stillschweigende Annahme gemacht, daß der zugesetzte Stoff nur mit einer der beiden Formen Mischkristalle bilde. Diese Annahme trifft aber in den meisten Fällen nicht zu; meistens tritt er in beide Kristallarten ein. Dies erfordert aber die Anwendung einer Korrektionsformel, welche weiter unten besprochen werden soll.

(19) Lobry de Bruyn und Jungius, Rec. Pays-Bas, *22*, 298 (1903). Vgl. Ciamician und Silber, Berichte *34*, 2040 (1901), Bruni und Callegari, Rend. Accad. Lincei 1904, 1. sem. 567.

Legt man die gelben Kristalle des Aldehyds in die Sonne, so beginnt alsbald die Umwandlung und nach etwa einer Viertelstunde ist die grüne Farbe schon sichtbar, welche mit der Zeit immer deutlicher wird. Dann wird der Kristall an der Oberfläche undurchsichtig und bedeckt sich allmählich mit einer porzellanartigen weißen Schicht. Dies rührt daher, daß das Umwandlungsprodukt nicht mehr, wie bis dahin, in fester Lösung verbleibt, sondern sich in Gestalt der weißen bimolekularen Kristalle ausscheidet.

Es wurde versucht, durch Titration in dem Moment, in dem die kristallinische Form der Nitrosobenzoësäure aufzutreten begann, ihre Löslichkeit in dem festen Nitroaldehyd zu ermitteln; es ergab sich ein Gemisch von 2,6 Mol. Prozenten Säure.

Da sich nach Bruni und Callegari (l. c.) die beiden Stoffe im flüssigen Zustande gar nicht lösen, so ist es wahrscheinlich, daß es sich hierbei immer um übersättigte feste Lösungen handelt; die oben erwähnte Konzentration soll somit nicht eine wirkliche Löslichkeit darstellen, sondern nur den Punkt angeben, bei welchem das metastabile System labil wird und die Mischkristalle sich spontan entmischen. S. auch Anm. 44.

(20) F. W. Küster, Zeitschr. f. physikal. Chemie, *5*, 601 (1890); *8*, 584 (1891); *12*, 508 (1893); *13*, 448 (1894); *16*, 525 (1895); *17*, 357 (1895); G. Bodländer, Zeitschr. f. physikal. Chemie, *21*, 113 (1896); Neues Jahrb. f. Mineralogie, Beilage, Bd. *12*, 52 (1898); Jahrg. 1899, Bd. *2*, 1; F. Garelli, Gazz. chim. ital. *24*, II, 263 (1894); *27*, I, 124 (1897); G. Bruni, Gazz. chim. ital. *28*, I, 249 (1898); Rend. Accad. Lincei 1898, 2. sem., 138; ibid. 347. Über weitere Arbeiten von Küster s. Anm. 26.

(21) Bakhuis Roozeboom, Verhandl. Königl. Akadem. Wiss. Amsterdam, Sitz. 24. Sept. 1898; Zeitschr. f. physikal.

Chemie, *30*, 385, 392—394 (1899); Ostwald, Zeitschr. f. physikal. Chemie, *40*, 121 (1902) [Referat über eine Abhandlung des Verfassers]; Lehrb. d. allg. Chemie, Bd. II, 3. Teil, S. 4, 25, 26, 33, 34, 45, 64, 144, 145, 217 (1906); Atti del VI. Congresso di Chim. appl. in Roma, Vol. *6*, pag. 120 (1906); Doelter, ebendaselbst; ferner Rivista & Scienza *3*, 36 (1908); Duhem, Traité de Mécanique chimique, Vol. *4*, 275—276; Thermodynamique et Chimie 291, 303; Findlay, The Phase Rule and its Applications, 178—180, 248—249. Auch W. Nernst hat seinen früheren ablehnenden Standpunkt teilweise aufgegeben. S. Theoret. Chemie, 5. Aufl., S. 127, 169—171, 464, 495.

(22) C. von Hauer, Verhandlungen d. K. K. geolog. Reichsanstalt Wien, *1877*, 163. Ostwald bemerkt hierzu jedoch, daß aus dem Blankbleiben der genannten Mischkristalle nicht ohne weiteres auf einen geringeren Dampfdruck geschlossen werden darf. Es könnte sich möglicherweise nicht um einen niedrigeren Dampfdruck, sondern um eine kleinere Verdampfungsgeschwindigkeit handeln, welche von einer besseren Ausbildung der Kristallflächen und deren Freiheit von Verletzungen herrührt. Die weiteren Untersuchungen sprechen jedoch zugunsten der ersteren Auffassung.

(23) R. Hollmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie, *37*, 193 (1901). Ich möchte hier einige Daten aus Hollmanns Versuchen anführen:

Mol. Prozente		Dampfdruck in mm-Hg
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$	$Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$	
0.0	100.0	2.0
4.0	96.0	1.7
7.8	92.2	1.5
—	—	—
100.0	0.0	10.9
98.2	1.8	9.9
89.0	11.0	8.1

Mol. Prozente		Dampfdruck in mm-Hg
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	
0.0	100.0	13.4
2.2	97.8	12.7
6.1	93.9	12.0
—	—	—
100.0	0.0	5.8
96.4	3.6	4.0
92.0	8.0	3.7

Ähnliche Resultate erhielt er für die Systeme $ZnSO_4 \cdot 7H_2O + MgSO_4 \cdot 7H_2O$ und Chromalaun + gew. Alaun. Gegen diese Betrachtungsweise ist von Ostwald ein Einwand erhoben worden (Lehrbuch d. allg. Chemie, Bd. II, 3, 183). Er betont, daß bei der ganzen Untersuchung die Zusammensetzung und Beschaffenheit der Verwitterungsprodukte nie studiert worden ist, und daß der Dampfdruck irgend eines Salzhydrates erst dann eine bestimmte Bedeutung haben kann, wenn man angibt, welche wasserärmere Form neben dem Hydrat vorhanden ist. Dieser Einwand ist prinzipiell richtig; es ist jedoch zu bemerken, daß es sich hier um isomorphe Salzpaare handelt und es somit sehr wahrscheinlich ist, daß die Verwitterungsprodukte entsprechend zusammengesetzte wasserärmere Formen darstellen werden. Die Versuche von Hollmann liefern sodann vergleichbare Resultate.

([24]) A. Speranski, Zeitschr. f. physikal. Chemie, *46*, 70 (1903); *51*, 45 (1905); Dissertation Moskau 1904, russisch. Über die Übereinstimmung von Speranskis Ergebnissen mit der Theorie der festen Lösungen, siehe weiter unten Anm. 41.

([25]) Wir tragen in ein Diagramm als Abzissen die Temperaturen, als Ordinaten die Dampfdrucke ein. AB und CD stellen die Dampfdruckkurven eines bestimmten Stoffes in flüssigem, bzw. festem Zustande dar. Beim Gefrierpunkt sind

bekanntlich beide Drucke gleich, derselbe ist somit durch den Schnittpunkt der zwei Kurven dargestellt (bei T_0).

Löst man nun einen zweiten Stoff auf, so wird der Dampfdruck des ersteren erniedrigt und A_1B_1 wird die betreffende Kurve; kristallisiert nun reines Lösungsmittel aus, so wird der Gefrierpunkt durch den Schnittpunkt von A_1B_1 mit CD gegeben sein, also bei der Temperatur T_1. Man erhält somit eine Erniedrigung: $\Delta_1 = T_0 - T_1$.

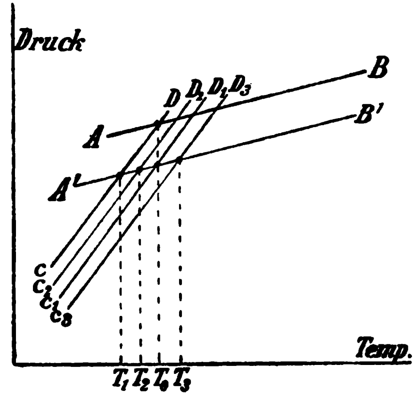


Fig. 9.

Scheidet sich aber eine feste Lösung aus der flüssigen aus, so ist zu erwarten, daß auch jene einen kleineren Druck als das feste Lösungsmittel hat, daß C_2D_2 die Tensionskurve der Ausscheidung ist. In einem solchen Falle ist leicht zu ersehen, daß der Gefrierpunkt dem Schnittpunkt von A_1B_1 und C_2D_2, also einer Temperatur T_2 entspricht, die höher als T_1 liegt. Die Erniedrigung beträgt also $\Delta_2 = T_0 - T_2$, wobei $\Delta_2 < \Delta_1$.

Nehmen wir nunmehr an, daß die Tensionskurve der festen Lösung C_3D_3 von jener des festen Lösungsmittels CD auch weiter entfernt sein kann als die der flüssigen Lösung A_1B_1 von der des flüssigen Lösungsmittels AB, so ergibt

sich, daß der Schnittpunkt von C_8D_8 mit A_1B_1 einer Temperatur T_8 entspricht, welche höher ist als T_0. In diesem Falle ist die Erniedrigung $\Delta_8 = T_0 - T_8$, nicht nur kleiner als die normale, sondern sogar negativ, das Hinzufügen eines fremden Stoffes hat den Gefrierpunkt erhöht.

(26) Die Korrektionsformel ist zuerst von Beckmann und Stock (Zeitschr. f. physikal. Chemie, *17*, 112 (1895)) abgeleitet worden. Sie leiteten dieselbe für die Korrektion der Siedepunktserhöhungen bei Lösungen flüssiger Stoffe ab, und zwar in der Form:

$$m = \frac{g_2 - g_1}{\Delta} \Gamma$$

wo *m* das Molekulargewicht des gelösten Stoffes, g_2 und g_1 die Konzentrationen der flüssigen und festen Lösungen, Γ die molekulare Depression und Δ die tatsächlich beobachtete Erniedrigung bedeuten. Macht man $g_2 = m$ und setzt man $\Gamma = 0{,}02 \frac{T^2}{W}$ und ferner $\alpha = \frac{g_1}{g_2}$, so erhält man den von mir gebrauchten Ausdruck, welcher es gestattet, α aus der beobachteten molekularen Erniedrigung unmittelbar zu berechnen.

(27) Hier seien einige der Resultate etwas ausführlicher wiedergegeben:

Jod in Benzol

(Beckmann und Stock; Zeitschr. f. physikal. Chemie *17*, 120 (1895)).

a) Kryoskopische Bestimmungen.

Cn.	Gefrpktsern.	Mol. Depression	α berechnet
0.914	0.129	35.8	0.325
2.24	0.313	35.5	0.33
4.27	0.601	35.8	0.325
7.67	1.068	34.4	0.335
		Statt Normalwert	Mittelwert
		51	0.33

b) Analytische Bestimmungen.

$C_{fl.}$	C_{fest}	α gefunden	
0.945	0.317	0.34	Mittelwert
2.587	0.925	0.36	0.36
3.39	1.279	0.38	

Thiophen in Benzol
(Beckmann, Zeitschr. f. physikal. Chemie *22*, 612 (1897)).

a) Kryoskopische Bestimmungen.

$C_{fl.}$	Gefrpktsern.	Mol. Depression	α berechnet
0.51	0.192	31.5	0.405
1.12	0.422	31.6	0.405
2.16	0.812	31.5	0.405
3.25	1.213	31.3	0.41
			Mittelwert
			0.405

b) Analytische Bestimmungen.

$C_{fl.}$	C_{fest}	α gefunden	
1.22	0.48	0.395	
2.28	0.99	0.435	
2.87	1.29	0.45	Mittelwert
3.42	1.49	0.44	0.42
4.50	1.87	0.415	
6.44	2.66	0.415	
11.20	4.38	0.39	

Piperidin in Benzol
(Bruni, Gazz. chim. *28*, I, 259 (1898)).

a) Kryoskopische Bestimmungen.

$C_{fl.}$	Gefrpktsern.	Mol. Depression	α berechnet
0.246	0.133	45.9	0.135
0.509	0.285	47.6	0.11
0.725	0.408	49.0	0.08
1.212	0.695	48.8	0.08
2.943	1.678	48.5	0.09
3.765	2.14	48.3	0.09
4.623	2.60	47.8	0.10
6.952	3.82	46.7	0.12
			Mittelwert
			0.10

b) Analytische Bestimmungen.

$C_{fl.}$	C_{fest}	α gefunden	
0.553	0.072	0.13	
1.37	0.155	0.11	
1.43	0.172	0.12	Mittelwert
2.50	0.216	0.09	0.115
3.21	0.313	0.10	
4.20	0.499	0.12	
4.68	0.615	0.13	

Jodoform in Bromoform
(Bruni, Gazz. chim. *28*, I, 277 (1898)).

a) Kryoskopische Bestimmungen.

$C_{fl.}$	Gefrpktsern.	Mol. Depression	α berechnet
0.221	0.053	94.3	0.355
0.427	0.103	95.1	0.34
0.544	0.135	97.7	0.32
0.828	0.198	94.2	0.345
1.487	0.355	94.1	0.35
1.744	0.425	96.0	0.335
3.491	0.82	92.5	0.36
		Statt Normalwert	Mittelwert
		144.0	0.345

b) Analytische Bestimmungen.

$C_{fl.}$	C_{fest}	α gefunden	
1.972	0.685	0.35	Mittelwert
2.203	0.805	0.37	0.36

Man sieht, daß die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Werten der Verteilungskoeffizienten eine sehr befriedigende ist.

Quantitative Bestimmungen, bei welchen die ungenügenden Analysenmethoden eine genaue Berechnung nicht gestatteten, die jedoch zur qualitativen Feststellung der Bildung von festen Lösungen dienten, waren folgende: Indol in Naphtalin, Carbazol in Phenanthren (Garelli und Ferratini, Gazz. chim. ital. *22*, II, 259 (1892); *23*, I, 442 (1893));

Salicylsäure in Benzoesäure (Garelli, Gazz. chim. ital. *26*, I, 61 (1896)); Phenol in Benzol und umgekehrt (Garelli, Gazz. chim. *26*, II, 107 (1896); Bruni, Gazz. chim. *28*, I, 249 (1898)).

Dieselbe Formel dürfte auch auf die Umwandlungserscheinungen der Mischkristalle anwendbar sein; diese Anwendung wurde zuerst von Rothmund vorgeschlagen und für Mischungen von Tetrabrom- und Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt (Zeitschr. f. physikal. Chemie, *24*, 705 (1897)). Die Versuche von Rothmund sind aber aus verschiedenen Gründen nicht einwandsfrei.

Ein geeignetes Beispiel wurde dann von W. Reinders (bei B. Roozeboom) durch eine ausgedehnte Untersuchung über die Mischkristalle von Quecksilberbromid mit Quecksilberjodid erbracht (Zeitschr. f. physikal. Chemie, *32*, 532 (1900)). Quecksilberjodid ist bekanntlich dimorph; bei höherer Temperatur bildet es gelbe rhombische Kristalle, welche mit denjenigen des Bromids isomorph sind; bei ca. 127° wandelt es sich in rote tetragonale Kristalle um; dieser Umwandlungspunkt wird durch die Beimengung des Bromids erniedrigt.

Die Umwandlung läßt sich leicht an der Farbe erkennen, und so konnte die Konzentration des Bromids in beiden Formen bestimmt werden. Die Erniedrigung des Umwandlungspunktes erwies sich über ein verhältnismäßig großes Temperaturgebiet als proportional dem Gehalte, so daß hierdurch bereits die gleiche Molekulargröße des $HgBr_2$ in beiden festen Phasen bewiesen ist. Die Anwendung der obigen Formel geschieht in der Weise, daß an Stelle der Schmelzwärme die Umwandlungswärme eintritt. Dieselbe ist für HgJ_2 von Schwarz bestimmt worden und gleich 1.1516 Cal. pro Gramm gefunden. Daraus berechnet man:

Umwandlungstemperatur	100°	80°	50°
Conc. von $HgBr_2$ in der gelben Form	0.055	0.095	0.155
„ „ „ „ „ roten „	0.015	0.026	0.43
Erniedrigung beobachtet	27°	47°	77°
„ berechnet	24.5°	42°	68.5°

Wie man sieht, sind die berechneten Zahlen um etwa 10 % zu klein, bedenkt man aber, wie wenig genau die Bestimmung solcher Größen ist, so erscheint die Übereinstimmung eine befriedigende.

Ein noch nicht aufgeklärtes Verhalten scheint in letzter Zeit H. E. Boeke beobachtet zu haben (Zeitschr. f. physikal. Chemie, *56*, 686 (1906)). Dieser Forscher fand, daß ein Umwandlungspunkt des Natriumwolframats durch Natriumsulfat eine vielmal größere Erniedrigung erleidet, als man nach obiger Formel berechnet. Dieser Fall erfordert wohl noch eine nähere Untersuchung.

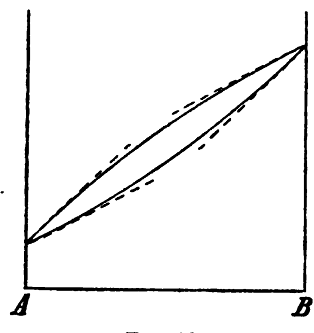


Fig. 10.

(28) F. W. Küster und W. Würfel, Zeitschr. f. physikal. Chemie, *50*, 65 (1904); Küster und E. Dahmer, ebendaselbst, *51*, 222 (1905).

(29) Siehe beistehende Fig. 10 für den einfachsten Typus der Erstarrungs- und Schmelzkurven.

(30) E. Sommerfeldt, Dissertation, Göttingen, 1900. Neues Jahrb. f. Mineralogie 1900. II;

N. Kurnakow und S. Žemcžužnyj, Journ. russ. phys. chem. Ges. *38*, 49 (1906); Zeitschr. f. anorg. Chemie, *52*, 186 (1907). Schon Beketow und Ostwald hatten gefunden, daß frisch geschmolzene Gemische des Kalium- und Natriumchlorids eine bedeutend kleinere Lösungswärme als rein mecha-

nische Gemenge dieser Salze aufweisen. Die Untersuchungen von Kurnakow und Žemcžužnyj haben für äquimolekulare Gemische folgende Zahlen ergeben:

Lösungswärme der	NaCl+KCl	NaBr+KBr	NaJ+KJ
schnell gekühlten Schmelze . . .	—3600	—3823	—2634 Cal.
mechanischen Gemenge	—5693	—5248	—3890 Cal.
Differenz	—2093	—1425	—1256 Cal.

Daraus folgt, daß die sich aus den Schmelzen ausscheidenden Mischkristalle sich bei niedriger Temperatur entmischen, und die beobachteten Differenzen stellen die Bildungswärme der betreffenden festen Lösungen dar.

([81]) Sind die allgemeinen Gesetze der verdünnten Lösungen für die festen Lösungen anwendbar, so kann auch für sie die thermodynamische Grundgleichung in der von van 't Hoff vereinfachten Form:

$$\frac{d \ln C}{dT} = -\frac{Q}{2 T^2}$$

Anwendung finden. Hierbei bedeuten C die Konzentration der gesättigten (hier festen) Lösung, Q die Lösungswärme und T die absolute Temperatur. Diese Gleichung wird zur Anwendung unter Annahme der Konstanz von Q (was annähernd zutrifft) integriert und geht dann über in:

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{Q}{2} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

van 't Hoff, Vorlesungen, Heft I, 29 (2. Aufl.).

Kennt man somit die Konzentration der gesättigten Mischkristalle bei zwei verschiedenen Temperaturen, so erscheint es möglich, die betreffende Mischungswärme zu berechnen. Nehmen wir als Beispiel die festen Lösungen des Kohlenstoffs im Eisen. Es ist bekannt, daß sich aus den Schmelzen eine feste Lösung (Martensit) ausscheidet, welche (bei 1130°) eine Grenzkonzentration von zirka 2 % erreichen kann. Bei sinkender Temperatur erleiden diese Mischkristalle einen Entmischungsvorgang, und bei 1000°

hat die Grenzkonzentration den Wert von ca. 1.8 %. (Siehe Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. physikal. Chemie *34*, 437, 448 (1900)). Aus diesen Daten kann man die Mischungswärme zu —3.184 Cal. berechnen.

Selbstverständlich können derartige Zahlen keinen Anspruch auf große Genauigkeit erheben; hauptsächlich schon deswegen, weil die Grenzkonzentrationen nur mit einer ziemlich groben Annäherung bestimmt sind. Doch kann uns eine solche Rechnung mindestens über die Größenordnung dieser Mischungswärmen orientieren. Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, daß obige Formel nur auf ganz verdünnte Lösungen Anwendung finden kann.

Eine Berechnung der Lösungswärme fester Lösungen ist für die Lösungen von Cu_2O in CuO von L. Wöhler auf anderem Weg ausgeführt worden (Zeitschr. f. Elektroch. *12*, 786 (1906)).

(82) Vgl. Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chemie, Bd. II, 3.

(83) P. Walden, „Über das Wesen des Lösungsvorganges und die Rolle des Mediums", Rivista di Scienza, Bd. II, (1907). Ganz übereinstimmende Ideen entwickelt G. Carrara in seiner vorzüglichen zusammenfassenden Broschüre „Elettrochimica delle soluzioni non acquose", Memorie dell'Accademia dei Lincei 1906; deutsche Übersetzung von K. Arndt, von Ahrens' Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Bd. XII. 11. Heft (1908).

Über die Existenz von Verbindungen zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoffe sei besonders auf die umfangreichen Untersuchungen von Jones und seinen Schülern hingewiesen, ferner auf die Versuche von Lobry de Bruyn und Jungius, Bruni und Manuelli u. a. Auf die Möglichkeit, die elektrolytische Dissoziation durch eine Komplexbildung zwischen Solvens und gelöstem Stoff zu erklären, hatte zuerst Ciamician hingewiesen. Über die Literatur des Gebietes vgl. Carrara, l. c.

(84) Diese Auffassung ist besonders scharf von Retgers ausgesprochen und verteidigt worden. So sagt er z. B.:

„Die Doppelsalzbildung macht die Mischungen sozusagen zur Unmöglichkeit". „Die chemische Attraktion zwischen beiden Salzen erlaubt nicht, daß sie ruhig nebeneinander im Kristallgebäude auftreten können" (Zeitschr. f. physikal. Chemie, *6*, 234 (1890)). Für die ältere Literatur dieses Gebietes siehe die Monographie von Arzruni, Physikalische Chemie der Kristalle, in Graham-Ottos Lehrbuch d. Chemie, Bd. I. 3. S. 287—296. Vgl. auch Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl. S. 118—120.

Die Existenz von Individuen wie dem Dolomit und ähnlichen war natürlich Retgers nicht unbekannt. Er meint aber, daß wahrscheinlich alle isodimorphen Mischungen durch eine Lücke unterbrochene Reihen liefern und daß bei vielen eine bestimmte Stelle der Lücke von einem Doppelsalz eingenommen wird. „Links und rechts des Doppelsalzes kommt also eine Lücke vor — —" (l. c.). Vgl. Mallard (Bull. Soc. Miner. de France, *9*, 120. 1886). „Lorsque les deux substances ne sont qu'imparfaitement isomorphes le mélange ne se fait qu'en proportions atomiques simples; en d'autres termes il se produit un sel double. Ce fait est des plus importants, car il établit un rapprochement des plus curieux et des plus interessants entre l'attraction polaire des molecules isomorphes et l'affinité chimique."

(85) J. H. Adriani, Zeitschr. f. physikal. Chemie, *33*, 453 (1900); Bakhuis Roozeboom, ebendaselbst *34*, 437 (1900).

Andeutungen für die Existenz von Doppelsalzen zwischen isomorphen Verbindungen finden sich in den schon zitierten Abhandlungen Hollmanns über die Dampfspannung und Spaltung von wasserhaltigen Mischkristallen, Zeitschr. f. physikal. Chemie, *37*, 193 (1901); *40*, 559 (1902); *43*, 597 (1903); *50*, 567 (1905). Vergleiche dazu: Barchet, Neues Jahrb. f. Mineral. Beilageband *18*, 377 (1904); Hollmann, Zentralblatt f. Mineral. u. Geol. 513, 1904; Sommerfeldt, ebenda, 641 (1904).

(86) Diese Verhältnisse werden in Anm. 78 ausführlicher besprochen.

([87]) P. C. E. Meerum Tervogt, Dissertation, Amsterdam, 1904; Zeitschr. f. anorg. Chemie, *47*, 203 (1905).

G. Grube, Zeitschr. f. anorg. Chemie, *49*, 75 (1905). Die beiden Kurven berühren sich hier bei 82.19 % Cd, was der Zusammensetzung MgCd genau entspricht.

([88]) System Au + Zn — R. Vogel, Zeitschr. f. anorg. Chemie, *48*, 319 (1905); Pb + Tl — K. Lewkonja, ebenda,

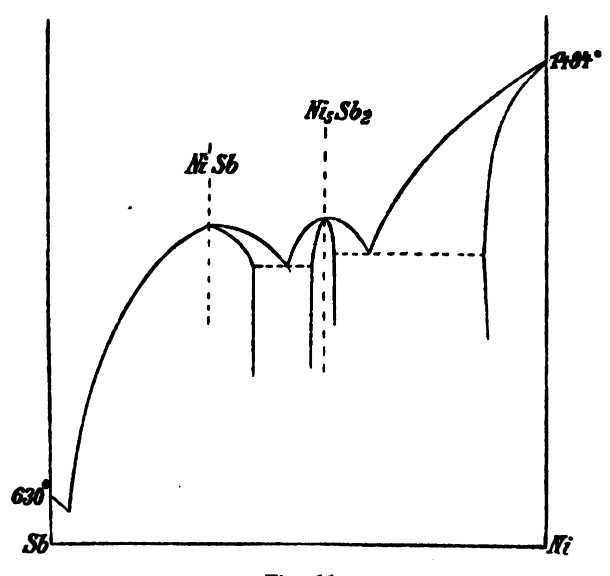


Fig. 11.

52, 454 (1906); Kurnakow und Žukowsky, ebenda, *52*, 423 (1906); Bi + Tl — Masumi Chikashigé, ebenda, *51*, 350 (1906); Ni + Sb — K. Lossew, ebenda, *49*, 63 (1905); Ni + Si — Gürtler und Tammann, ebenda, *49*, 98 (1905); Cu + Al — A. G. C. Gwyer, ebenda, *57*, 113 (1908); Mg + Ag — S. F. Žemcžužnyj, *49*, 386 (1905).

Die Verhältnisse sind oft sehr viel verwickelter als in der angegebenen schematischen Figur, weil noch andere

Verbindungen und Reihen von Mischkristallen hinzukommen. Auch kommen Verbindungen vor, welche mit einem der Bestandteile aber nicht mit dem anderen feste Lösungen bilden. Ich gebe hier das Diagramm des Systems Ni + Sb wieder; wie aus Fig. 11 ersichtlich ist, bilden sich zwei Verbindungen: Ni_5Sb_2 und NiSb. Die erstere gibt Mischkristalle auf beiden Seiten, die zweite nur mit den nickelreicheren, nicht aber mit den nickelärmeren Legierungen.

([39]) Zu derartigen Mitteldingen zwischen Mischkristallen und Verbindungen könnten noch die stetig veränderlichen Hydrate, wie die Zeolithe (Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chemie, *27*, 322 (1898); Zambonini, Memorie Acc. Lincei, 1905); das Magnesiumplatincyanür (Tammann und Buxhöwden, Zeitschr. f. anorg. Chemie, *15*, 319 (1897)), vielleicht auch der Palladiumwasserstoff (Hoitsema, Zeitschr. f. physikal. Chemie, *17*, 1 (1895)), hinzugerechnet werden.

Hier spielt aber die Adsorption, d. h. die Oberflächenenergie, wahrscheinlich eine bedeutende Rolle, was schon der Umstand wahrscheinlich macht, daß in diesen Fällen sehr oft Verzögerungserscheinungen, oder sogar wirkliche Nachwirkungen (Hysteresis) auftreten.

([40]) Die Literatur dieses interessanten Themas ist in einer neuen Abhandlung von O. de Vries (Zeitschr. f. physikal. Chemie, *62*, 308 (1808)) ziemlich vollständig zusammengefaßt. Siehe ferner F. Wald, Das nächste Problem der Chemie, Annalen der Naturphilosophie, *6*, 1. u. 229 (1907).

An dieser Diskussion haben sich bis jetzt mehr oder weniger pro: Wald, W. Ostwald, C. Benedicks und E. Baur; contra: S. Arrhenius, R. Nasini, O. Kühn und zuletzt O. de Vries beteiligt. Sehr beachtenswert sind noch die originellen Ausführungen von Jean Perrin in seinem Traité de chimie physique — Les principes, Paris 1903.

Wie man auch über die Hauptfrage denken mag, das eine Verdienst kann man Wald nicht absprechen, daß er die Aufmerksamkeit und das Interesse der Naturforscher wieder

auf diese grundlegende Frage, die während vieler Jahrzehnte fast undiskutiert geblieben war, gerichtet hat.

([41]) R. Abegg, Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen, Videnskabs-Selskabets Skrifter Christiania, 1902.

Die Frage des Zusammenhangs zwischen festen Lösungen und Verbindungen ist von Abegg selbst in der Diskussion, welche meinem Vortrag auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Rom 1906 folgte, entworfen. Siehe Atti dieses Kongresses, Bd. VI, S. 120. Abegg fragte, „ob nicht die festen Lösungen vielfach als Verbindungen der beiden Komponenten betrachtet werden könnten, die sich im Dissoziationszustande befinden und mit ihren Komponenten entweder mischbar (vollständige Mischungsreihe) oder nicht mischbar (lückenhafte Mischungsreihe) sind, und daß es nur auf den Dissoziationsgrad ankomme, ob sich in der so etwa entstehenden Reihe fester Lösungen die Verbindung nach stöchiometrischem Verhältnis abscheide oder nicht."

Für diese Anregung bin ich meinem Freunde Abegg sehr dankbar, denn ich war damals, wie schon im Text erwähnt, diesen Ideen sehr wenig geneigt; das spätere eingehendere Studium und besonders die zuletzt aufgefundenen Tatsachen haben mich dann zu dieser Anschauung bekehrt.

([42]) Bezüglich der Unabhängigkeit des Anomaliegrads, von der Konzentration und der daraus folgenden Konstanz des Verteilungskoeffizienten vgl. Anm. 5.

([43]) A. Speranski, Zeitschr. f. physikal. Chemie, *46*, 70 (1903); *51*, 45 (1905). Durch Anwendung der Raoultschen Formel auf feste Lösungen von p-Dibrombenzol in p-Dichlorbenzol erhält man Werte zwischen 180 und 215, während der theoretische Wert $C_6H_4Br_2 = 236$ ist.

Für β-Naphtol in Naphtalin bekommt man für Konzentrationen zwischen 14.6 und 33.6 Molekularprozenten Werte zwischen 198 und 255, welche zwischen dem einfachen ($C_{10}H_8O = 144$) und dem doppelten (288) Molekulargewicht liegen und sich dem doppelten Molekulargewicht nähern,

was mit den Bestimmungen Küsters völlig übereinstimmt (Zeitschr. f. physikal. Chemie, *17*, 357 (1895)).

([44]) Über die Molekulargröße der verschiedenen Formen der Nitrosoderivate vgl. besonders Piloty, Berichte, *35*, 3090, 3093, 3101 (1902); Bamberger, ebenda, *33*, 3877 (1901); Brühl, ebenda, *31*, 1465 (1898); Alway und Gortner, Amer. Chem. Journ., *32*, 400 (1904). Über die Literatur des speziellen, hier erwähnten Falles vgl. Anm. 19.

Es seien hier einige numerische Daten von mir und Callegari wiedergegeben. Für Nitrosobenzol erhielt man: in Benzollösung das Molekulargewicht 101—108, in Nitrobenzol 129—138 (theoret. Wert $C_6H_5NO = 107$); die flüssigen Lösungen sind sämtlich blau gefärbt; beim Gefrieren werden die Benzollösungen nach dem völligen Erstarren farblos, Nitrobenzollösungen intensiv blaugrün.

Noch überzeugender sind die Versuche mit p-Nitrosotoluol; in Nitrobenzol Molekulargewicht 127—129; in p-Nitrotoluol 168—173 ($C_7H_7NO = 121$); die festen Mischungen mit Nitrobenzol sind hier farblos, mit Nitrotoluol intensiv blaugrün.

([45]) Die Entdeckung des Polymorphismus wie diejenige des Isomorphismus verdanken wir bekanntlich Mitscherlich. Zur Auffindung einer Fülle neuer Beispiele, besonders unter den organischen Substanzen, trug später besonders O. Lehmann bei; derselbe Forscher hat auch die noch geltende Klassifikation in enantiotrope und monotrope Modifikationen entworfen (Molekularphysik. 1888).

Besonders lehrreich sind dann die Untersuchungen von Tammann und seinen Schülern, welche Zustandsdiagramme unter großen Drucken bestimmten. Es wurde dabei gefunden, daß bei fast allen Stoffen, auch bei denen, die sich bei gewöhnlichem Druck nicht als dimorph erweisen, mit stark steigendem Druck, neue polymorphe Modifikationen auftreten. Ich erinnere besonders an die von ihm festgestellten neuen Formen des festen Wassers (sog. Eis II und Eis III). Siehe Tammann, Kristallisieren und Schmelzen,

1903, S. 265—344. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, Heft I, S. 109 u. ff.

([46]) Für den Schwefel haben Al. Smith und W. B. Holmes beweisen können, daß amorpher Schwefel vom gewöhnlichen kristallisierten Schwefel auch chemisch verschieden ist, indem der erstere den Gefrierpunkt des zweiten nach dem Raoultschen Gesetz erniedrigt. Berichte, *35*, 2992 (1902); Zeitschr. f. physikal. Chemie, *42*, 469 (1903); Journ. Amer. Chem. Soc., *27*, 797, 979 (1905).

([47]) Siehe Anm. 27, Ende.

([48]) R. Wegscheider, Monatshefte f. Chemie, *22*, 917 (1901); G. Bruni, Rend. Acc. Lincei 1902, I. Sem. 386; Gazz. chim. ital. *33*, I, 100 (1903); P. Groth, Einleitung in die chemische Kristallographie, 1904, S. 2—3.

Auch für Isomere, die sich sehr leicht ineinander umwandeln, ist es tatsächlich gelungen Gefrierkurven zu bestimmen; dies taten z. B. Bancroft und einige seiner Schüler für einige stereoisomere Aldoxime. Siehe W. Bancroft, Journ. of phys. Chem., *2*, 143, 235 (1898); *3*, 144 (1899); Cameron, ebenda, *2*, 376, 409 (1898); Carveth, ebenda, *3*, 457 (1899).

Die vollständige Theorie der metastabilen und stabilen Gleichgewichte bei der Erstarrung von Gemischen von Tautomeren wurde von Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. f. physikal. Chemie, *28*, 289 (1899), entworfen und von R. Hollmann an den Modifikationen des Acetatdehyds geprüft und bestätigt (ebenda, *43*, 129. 1903).

([49]) Dieser Satz wurde zuerst von Buys-Ballot im Jahre 1846 ausgesprochen und wird am besten durch die auf der nächsten Seite wiedergegebene, von Retgers (Zeitschr. f. physikal. Chemie, *14*, 7 (1894)) gesammelte Statistik illustriert.

([50]) G. Tschermak, Tschermaks Mitteilungen, *22*, 393 (1903).

([51]) „Eine Erörterung der Atomtheorie, welche chemische und kristallographische Struktur in Verbindung setzt und die

	Zahl der untersuchten Stoffe	Regulär	Hexagonal	Tetragonal	Rhombisch	Monoklin	Triklin	Regulär + hexagonal	alle übrigen Systeme
Elemente	40	50 %	35 %	5 %	5 %	5 %	0 %	85 %	15 %
Anorganische Verbindungen:									
Zweiatomige	67	68.5 %	19.5 %	4.5 %	3 %	4.5 %	0 %	88 %	12 %
Dreiatomige	63	42 %	11 %	19 %	23.5 %	3 %	1.5 %	53 %	47 %
Vieratomige	20	5 %	35 %	5 %	50 %	5 %	0 %	40 %	60 %
Fünfatomige	50	12 %	38 %	6 %	36 %	6 %	2 %	50 %	50 %
Mehratomige	673	5.8 %	14.6 %	7 %	27.3 %	37.3 %	8 %	20.4 %	79.6 %
Organische Körper	585	2.5 %	4 %	5 %	33 %	47.5 %	7 %	6.5 %	93.5 %

Natur der Wertigkeit demonstriert", Proceed. Chem. Soc., *22*, 264; Journ. Chem. Soc. London, *89*, 1675 (1906). Von dieser sehr umfangreichen Arbeit erhielt ich erst Nachricht, nachdem ich meinen Vortrag schon niedergeschrieben hatte.

Die Theorie von Barlow und Pope basiert hauptsächlich auf der Einführung des Begriffes des Valenzvolumens, d. h. des Volumens eines Gewichtes, das gleich der Summe der in dem betrachteten Molekül enthaltenen Valenzen ist. Die Verfasser stellen sich die Atome als „Wirkungssphären" vor, deren Volumina direkt proportional ihrer Wertigkeit sein müssen. Obwohl ich auf diese Theorie nicht näher eingehen will, kann ich nicht umhin, zu bemerken, daß die Verfasser ein schon von älteren Kristallographen gebrauchtes, aber von autoritativer Seite mit Recht scharf gerügtes Verfahren anwenden, um Werte zu erhalten, die zu ihrer Theorie passen, indem sie Achsenverhältnisse umtauschen, halbieren, verdreifachen, mit $^{8}/_{7}$, $^{9}/_{4}$ multiplizieren usw. Siehe u. a. Arzruni, Die physikalische Chemie der Kristalle, l. c. S. 271.

In jüngster Zeit hat F. M. Jäger berichtet, daß manche kristallographischen Tatsachen zugunsten dieser Theorie sprechen. Siehe dagegen Panebianeo, Rivista di Mineral. e Cristallogr. Ital. *34*, 5 (1908).

([52]) Daß diese Übereinstimmung der Molekularvolumina isomorpher Verbindungen sich nur innerhalb ziemlich weiter Grenzen verwirklicht, ist bekannt. So findet man z. B., um mich auf allbekannte Beispiele zu beschränken, in der rhombischen Karbonatgruppe:

$CaCO_3$ — Aragonit V = 33.9
$SrCO_3$ — Strontianit „ = 41
$BaCO_3$ — Witherit „ = 45.7

die Schwankungen betragen sogar 25 %.

Bei den Alkalisulfaten hat man:

$$K_2SO_4 — V = 65.4 \text{ und } Cs_2SO_4 — V = 88.1;$$

bei den Alaunen sind die Differenzen etwas geringer, doch immer noch nicht unbedeutend:

$Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ — $V = 546.9$;
$Cr_2(SO_4)_3 \cdot Cs_2SO_4 \cdot 24H_2O$ — $V = 581.8$.

Die Einführung des Begriffes der „topischen oder molekularen Achsenverhältnisse“ haben fast gleichzeitig Becke (Anzeiger d. Akad. d. Wiss., Wien, *30*, 204 (1893)) und Muthmann (Zeitschr. f. Krist., *22*, 497 (1894)) vorgeschlagen. Vgl. Kraus und Mez, Zeitschr. f. Krist., *34*, 389 (1901).

Den wesentlichen Vorteil der topischen Verhältnisse schildert P. Groth folgendermaßen: „Da durch die Einführung der topischen Parameter an Stelle der kristallographischen Achsenverhältnisse die einander entsprechenden Dimensionen der Kristallstruktur verschiedener Körper vergleichbar geworden sind, so kann nunmehr untersucht werden, ob in gewissen Fällen die Änderung der Kristallstruktur durch eine chemische Änderung in einer bestimmten Richtung erfolgt, so daß hieraus auf eine bestimmte gegenseitige Stellung der Atome in der Kristallstruktur geschlossen werden könnte. Es wurde allerdings auch schon auf Grund der Vergleichung der kristallographischen Achsenverhältnisse darauf aufmerksam gemacht (P. Groth, Berichte, *3*, 449 (1870)), daß bei der Substitution von Wasserstoff durch ein anderes Atom oder Atomgruppe sich oft nur in gewisser Richtung stattfindende Änderung erkennen lasse; hierbei blieb aber ungewiß, ob die anscheinende Vergrößerung einer Achsenlänge nicht in Wirklichkeit auf einer Verkleinerung der beiden anderen beruhe. Diese Unsicherheit fällt natürlich bei der Vergleichung der topischen Parameter zweier Körper fort“ (Einleitung in die chemische Kristallographie, 29—30).

Diese Vorteile sind sicherlich nicht zu verkennen, doch ist auch die theoretische und praktische Bedeutung der topischen Achsenverhältnisse nicht zu übertreiben, wie dies manchmal geschehen ist. Ein Nachteil resultiert schon aus der Unsicherheit der spezifischen Gewichte; es ist ja bekannt, welche ungeheure Schwierigkeit die genaue Ermittelung der Dichte von Kristallen infolge verschiedener Ausbildung, Einschließen von Mutterlaugen usw., bereitet. Die hierbei beobachteten Fehler übertreffen diejenigen bei

weitem, weiche bei der Messung der Kristallwinkel vorkommen können.

(53) C. Hintze, Habilitationsvorlesung, Bonn, 1884.

(54) Das gleiche fanden: für Jodate und Fluojodate, Weinland, Zeitschr. f. anorgan. Chemie *20*, 31 (1893);

für Azobenzol, Stilben, Dibenzyl und Tolan, Boeris, bei Bruni; Gorni; Garelli und Calzolari; vgl. Anm. (62);

für Hypophosphate und Pyrophosphate, Dufet, Compt. rend. *102*, 1327 (1886);

für Fluo- und Fluooxymolybdate usw., siehe Mauro und Scacchi, Atti Accad., Napoli 1890, 1. März.

(55) vgl. Anm. (66).

(56) C. Rammelsberg, Sitzungsber. Akad. Berlin, 1884, 867:

$Ca(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 \cdot CH_2O$ — rhombisch a : b : c = 0,9798 : 1 : 0,3465.

$Sr(UO_2)_2(C_2H_3O_2)_6 \cdot CH_2O$ — tetragonal a : b : c = 1,0000 : 1 : 0,3887.

(57) Negri, Gazz. chim. ital. *23*, II, 278 (1893),
Naphthalin — monoklin a : b : c = 1,38 : 1 : 1,44; $\beta = 56^0\,11'$
β-Naphthol — monoklin a : b : c = 1,37 : 1 : 2,00; $\beta = 59^0\,54'$

(58) Bezüglich der Literatur dieses Gebietes vgl. Anm. (13); ferner für die Bildung der flüssigen und fließenden Mischkristalle: A. C. De Kock, Zeitschr. physikal. Chemie, *48*, 129 (1904).

Nach letzterem Autor bilden sich z. B. fließende Mischkristalle in allen Verhältnissen:

p-Azoxyanisol: $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot N — N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$, (beide N über O verbunden)

und p-Methoxyzimtsäure $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot COOH$.

Die starren Kristalle mischen sich gar nicht, wie schon nach den abweichenden Formeln der beiden Stoffe zu erwarten ist.

(59) Vgl. Anm. (78).

(60) Besonders interessant ist der von Kurnakow und Žemčužnyj (Anm. (80)) untersuchte Fall. Die genannten

Forscher haben festgestellt, daß $KCl + NaCl$ aus den gemischten Schmelzen eine kontinuierliche Reihe von Mischkristalle abscheiden, die bei langsamer Abkühlung bei ca. 400° vollständig in ihre Komponenten zerfallen. Sehr wahrscheinlich wird dies nicht gerade die einzige Zersetzungstemperatur sein; diese wird sich vielmehr mit der Konzentration ändern, wie dies bei teilweise mischbaren Flüssigkeiten der Fall ist. Die Versuche von K. u. Ž. beweisen die Existenz eines (bei etwa 400° liegenden) kritischen Lösungspunktes in festem Zustande, welcher ganz analoge Eigenschaften wie die bekannten kritischen Lösungspunkte bei flüssigen Mischungen haben wird. Die Möglichkeit eines solchen Punktes hat mir Herr Prof. van 't Hoff schon vor sieben Jahren in einem Privatgespräch vorausgesagt.

([61]) Eine vollständige Literatur bis 1901 findet sich in meiner schon erwähnten Monographie — Ahrens' Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. VI, Heft 12, (1901).

Seitdem sind noch folgende Abhandlungen publiziert worden:

Bruni, Gazz. chim. ital. *34*, I, 144; II, 459 (1904);

Bruni und Podoa, ebenda *33*, I, 78 (1903); *34*, I, 133 (1904);

Bruni und Mascarelli, ebenda *33*, I, 89, 96 (1903);

Bruni und Callegari, ebenda *34*, II, 246 (1904);

Bruni und Trovanelli, ebenda *34*, II, 349 (1904);

Padoa, ebenda *34*, I, 406 (1904);

Mascarelli und Benati, Rend. Acc. Lincei 1906, I, 942;

Mascarelli und Pestalozza, ebenda 1907, II, 567;

Garelli und Gorni, Gazz. chim. ital. *34*, II, 101 (1904).

([62]) M. Padoa, siehe oben.

([63]) Gazz. chim. ital. *30*, II, 146 (1900).

Es ist bekannt, daß alle Körper der Pyrrol- und Indenreihe mit den Analogen der Benzolreihe zusammenkristallisieren, falls sie in letzteren gelöst werden. In der folgenden Tabelle werden die α-Werte wiedergegeben die man in verschiedenen Fällen aus den kryoskopischen Anomalien be-

rechnen kann. Es ist klar, daß diese α-Werte ein Maß für die Neigung zum Zusammenzukristallisieren liefern:

Benzolreihe, Lösungsmittel	Indenreihe			Pyrrolreihe		
	Gelöste Stoffe	$\alpha = \frac{C_{fest}}{C_{fl.}}$		Gelöste Stoffe	$\alpha = \frac{C_{fest}}{C_{fl.}}$	
Benzol	Cyclopendadien	$\alpha_1 = 0.20$		Pyrrol	$\alpha_1 = 0.32$	
			$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = 1.45$			$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = 1.44$
Naphtalin	Inden	$\alpha_2 = 0.29$		Indol	$\alpha_2 = 0.46$	
			$\frac{\alpha_3}{\alpha_2} = 3.63$			$\frac{\alpha_3}{\alpha_2} = 3.67$
Phenanthren	Fluoren	$\alpha_3 = 1.15$		Karbazol	$\alpha_3 = 1.69$	

Wie man sieht, wächst der Verteilungskoeffizient in beiden Reihen beim Übergang von ein- zu zwei- und von zwei- zu dreikernigen Verbindungen gleich stark. Von solchen quantitativen Regelmäßigkeiten werden vermutlich beim gründlichen Studium anderer Stoffreihen weitere aufzufinden sein.

([64]) Bruni und Padoa, Gazz. chim. ital. *34*, I, 133 (1994): Mascarelli und Pestalozza, Rend. acc. Lincei 1907, II, 567.

Marckwald und Mackenzie, Berichte *34*, 479, 485 (1901).

([65]) Für Jod und Benzol, siehe die schon mehrfach zitierte Abhandlung von Beckmann und Stock.

Für das System $NH_4Cl + FeCl_3$ siehe Bakhuis Roozeboom, Zeitschr. physikal. Chemie, *10*, 145 (1892); vgl. auch Johnsen, Neues Jahrb. f. Miner. 1903, II, 93.

([66]) Krickmeyer, Zeitschr. physikal. Chemie, *21*, 53 (1896); Van Eyk, ebenda, *51*, 721 (1905);

Zirngiebl, Zeitschr. f. Krist. *36*, 117 (1902).

([67]) Über reziproke Salzpaare, W. Meyerhoffer und Saunders, Zeitschr. physikal. Chemie, *28*, 453 (1899). *31*, 370 (1900); W. Meyerhoffer, ebenda, *38*, 307 (1901).

Während meines Aufenthaltes in Berlin (1901) hatten Meyerhoffer und ich eine Bearbeitung seiner Theorie für den Fall, daß sich zwischen gleichionigen oder reziproken Salzen Mischkristalle bilden, in Aussicht genommen. Die Untersuchung wurde auch begonnen und bis zu einem gewissen Punkt geführt; meine anderweitigen Beschäftigungen und der frühe, jähe Tod meines Freundes ließen sie nicht zum Schluß gelangen. Ich gedenke baldigst auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

Einen wichtigen Beitrag zur Lösung dieser Frage sowie zur Erkenntnis der Bedeutung der Schichtkristallbildung für den Isomorphismus hat in letzter Zeit F. V. Barker (Journ. Chem. Soc. London, *89*, 1120 (1906)) geliefert. Die wichtigste Beobachtung dieses Autors ist, daß sich Kalzit nicht nur durch Natronsalpeter parallel und regulär umdecken läßt, sondern sogar in übersättigten Lösungen dieses Salzes die Übersättigung aufhebt. Kalisalpeter und Arogonit scheinen dies dagegen nicht zu tun.

([68]) Derselben Meinung ist auch P. Groth, welcher sich in seiner „Einleitung in die chemische Kristallographie" S. 56 bis 57 folgendermaßen äußert:

„Es kann somit keine Grenze zwischen den isomorphen Körpern im engeren Sinne und den übrigen, in morphotropischen Beziehungen zueinander stehenden Substanzen existieren, und dies ist auch die Ursache, weshalb der Begriff der Isomorphie nicht streng definiert werden kann." —

([69]) S. Anm. ([16]).

([70]) Über die kristallographische Literatur dieses Gebietes siehe die schon mehrfach zitierte vorzügliche Abhandlung von Arzruni, Physikalische Chemie der Kristalle.

([71]) Ich möchte hier an eine Frage erinnern, welche eine der schwierigsten und rätselhaftesten der anorganischen Systematik ist. Ich meine die Frage nach der Valenz der seltenen Erdmetalle. Bekanntlich sind die Chemiker heute fast einig in der Annahme, daß diese Elemente dreiwertig sind; die wichtigste Stütze für diese Annahme findet sich in der über-

einstimmenden Molekulargröße ihrer Chloride und Acetylacetonate in Lösung. Es ist aber bekannt, daß, wenn man die Gesamtheit ihrer chemischen Eigenschaften überblickt, das allgemeine Bild mehr charakteristische Merkmale der zweiwertigen Elemente als der schwach positiven dreiwertigen enthält.

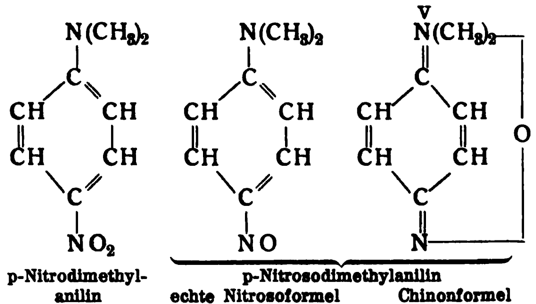
Nun haben Sella und Cossa gefunden, daß Didymmolybdat und -Wolframat mit den entsprechenden Calciumsalzen isomorph sind. Diese Tatsache würde mehr für die Zweiwertigkeit der genannten Elemente sprechen. Wyrouboff hat ferner gefunden, daß die Silicowolframate der seltenen Erden mit denen des Calciums kristallographisch übereinstimmen. Hier kann jedoch Muthmann mit Recht einwenden, daß es sich um sog. Massenisomorphismus handeln kann; dieser Einwand besteht jedoch nicht für die obengenannten einfachen Verbindungen.

Erwähnt sei noch, daß Bodmann nachgewiesen hat, daß Wismutnitrat mit den Nitraten der seltenen Erden Mischkristalle gibt, was wiederum für die Dreiwertigkeit spricht.

Über die Literatur dieses Gegenstandes siehe R. J. Meyer in Abeggs Handbuch d. anorgan. Chemie, Bd. III, 1, S. 152.

(72) F. Garelli, Gazz. chim. ital. *23*, II, 367 (1893); *24*, II, 262 (1894); *27*, I, 384 (1907).

(73) Bruni und Callegari, Rend. Acc. Lincei 1904, 1. sem. 572; C. Velardi, Gazz. chim. ital. *34*, II, 66 (1904).



p-Nitrodimethylanilin | p-Nitrosodimethylanilin: echte Nitrosoformel | Chinonformel

(V. Meyer und Jacobson, Organ. Chemie, Bd. II, 1, 212).

([74]) Bruni, Rend. Acc. Lincei, 1904, 1. sem. 626. Siehe auch Werner, Stereochemie (Jena, 1904), S. 183; Stewart, Stereochemistry (London 1907), S. 193—194, 492—493, 495.

([75]) P. Pfeiffer, Zeitschr. physikal. Chemie, *48*, 40 (1904); vgl. Bruni, oben zitierte Abhandlung.

Pfeiffer stützt sich besonders auf die Tatsache, daß die Acetylenverbindungen durch Addition von Wasserstoff oder von Halogenwasserstoffen eher in die fumaroïden als in die maleïnoïden Derivate übergehen, während das van 't Hoffsche Schema gerade das umgekehrte erwarten läßt.

([76]) „Über die Theorie der Lösungen" — Ahrens' Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge — Bd. V, Heft 1, S. 29—30 (1900).

([77]) Legierungen und Isomorphismus der Elemente. Der Ausdruck Legierungen soll hier in seinem weiteren Sinne gewonnen werden, nämlich als Bezeichnung von festen Gemischen zweier Elemente, welche sich aus ihren gemischten Schmelzen ausscheiden. Dabei behandelt man auch Gemische von nicht metallischen Elementen.

Die diesbezüglichen Untersuchungen von Tammann und seinen Schülern sind bisher in 61 Abhandlungen veröffentlicht worden, welche sich in der Zeischrift für anorganische Chemie, Band *41* bis *57* (1903—1908) befinden. Die Arbeiten von Kurnakow und seinen Mitarbeitern sind in dem Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft und in der Zeitschrift für anorganische Chemie, diejenigen aus dem Institut von Bakhuis Roozeboom teils in der letzteren Zeitschrift, teils in der Zeitschrift für physikalische Chemie publiziert.

Außerdem kommen noch Arbeiten anderer Forscher in Betracht; so hat eine Anzahl französischer Forscher wie Le Chatelier, Osmonde, Charpy, Vigouroux, Guillaume u. a. an diesen Untersuchungen teilgenommen. Für die Eisenlegierungen, besonders für Stahl, sind es die hervorragenden Leistungen von Roberts-Austen gewesen, welche zur Kenntnis dieses höchstwichtigen, schwer zu behandelnden Systems geführt haben. Von älteren, weniger zuverlässigen

Angaben wird hier abgesehen. Über Theorie und Methode der modernen Metallographie siehe R. Ruer, Metallographie in elementarer Darstellung, 1907.

Hier interessiert uns besonders das gegenseitige Verhalten der Elemente, nämlich ob sie miteinander flüssige oder feste Lösungen, Verbindungen oder einfache Eutektika liefern. Über dieses Thema hat Tammann unlängst drei zusammenfassende Abhandlungen publiziert: „Über die Fähigkeit der Elemente sich miteinander zu verbinden", Zeitschr. f. anorgan. Chemie, *49*, 119 (1906); „Über den Isomorphismus der Elemente", ebenda *53*, 446 (1907).

Die bisher untersuchten Elementenpaare sind ungefähr 150; in der folgenden Statistik wurden 143, über welche genauere Daten vorliegen, berücksichtigt.

Eine erste Gruppe bilden die Elemente, welche sich im flüssigen Zustande nicht unbeschränkt mischen, und die somit zwei flüssige Schichten, innerhalb mehr oder weniger großer Konzentrationsgebiete liefern. Diese Elementenpaare sind folgende: NaMg, NaZn, NaCd, NaAl, KMg, KZn, KCd, KAl, CuTl, AgFe, AgCo, AgNi, CaCd, CaAl, ZnTl, ZnPb, CdAl, CdFe, AlTl, AlPb, AlBi, TlFe, TlNi, SnFe, PbMn, PbFe, PbNi, BiCr, BiFe; in Summa 29. Bei einigen dieser Paare bilden sich jedoch auch Verbindungen (z. B. NaZn) oder Mischkristalle (SnFe) oder beide (z. B. CaCd).

Eine zweite Gruppe bilden die Elemente, welche zwar im flüssigen Zustande unbeschränkt mischbar sind, aus deren gemischten Schmelzen sich aber nur feste Phasen unveränderlicher Zusammensetzung ausscheiden, bei denen also keine Bildung von Mischkristallen stattfindet. Diese Gruppe läßt sich in zwei Untergruppen teilen. Die erste enthält die Paare, welche nur einfache Eutektika und keine Verbindungen geben; dieselbe ist im Gegensatz zu den früheren Annahmen eine äußerst kleine, denn sie enthält nur folgende 6 Kombinationen: CuBi, AgPb, ZnCd, HgBi, AlSn, PbSb. Zur zweiten Untergruppe gehören jene binären Gemische, welche Verbindungen liefern: CuMg, AuPb,

AuSb, AlMg, MgPb, MgSb, MgBi, SbZn, SbCd, SnCo, TeCu, NaHg, NaSn, NaCd, KHg, KSn, KCd, d. h. 17 Paare. In vielen anderen Fällen ist es wegen der ungenügenden Genauigkeit der Meßmethoden weder möglich, das Vorhandensein von Mischkristallen gänzlich auszuschließen, noch die Existenz derselben mit Sicherheit festzustellen.

Endlich kommen die zahlreichen, uns hier am meisten interessierenden binären Gemische, welche Mischkristalle geben. Dieser großen Gruppe gehören, wie schon gesagt, 77 Paare an, und sie läßt sich wiederum in mehrere Klassen teilen:

23 Elementenpaare liefern lückenlose Reihen von Mischkristallen: CuAu, AgAu, MgCd, SbBi, CuMn, CuNi, CuPd, CuPt, AgPd, AuPd, AuPt, CrMn, CrFe, MnFe, MnCo, MnNi, FeCo, FeNi, FePt, CoNi, SeTl, ClBr, BrJ. Bei *2* dieser Paare treten gleichzeitig Verbindungen auf; es sind dies die schon ausführlich besprochenen Systeme: MgCd und BrJ.

49 Paare geben feste Lösungen nur in beschränkten Verhältnissen, bei 19 davon bilden sich dabei keine Verbindungen:

$\underset{3\ \ 0}{\mathrm{Cu\,Pb}}$, $\underset{2.5\ \ 3}{\mathrm{Cu\,Fe}}$, $\underset{4\ \ 10}{\mathrm{Cu\,Co}}$, $\underset{10\ \ 0}{\mathrm{Ag\,Tl}}$, $\underset{5\ \ 0}{\mathrm{Ag\,Bi}}$, $\underset{0\ \ 4}{\mathrm{Ag\,Ni}}$, $\underset{5\ \ 0}{\mathrm{Au\,Bi}}$, $\underset{26\ \ 28}{\mathrm{Au\,Fe}}$, $\underset{33\ \ 0}{\mathrm{Zn\,Hg}}$,
$\underset{33\ \ 0}{\mathrm{Zn\,Hg}}$, $\underset{0\ \ ?}{\mathrm{Zn\,Al}}$, $\underset{23\ \ 75}{\mathrm{Cd\,Hg}}$, $\underset{0\ \ 3}{\mathrm{Tl\,Ni}}$, $\underset{0\ \ 0.8}{\mathrm{Si\,Bi}}$, $\underset{0\ \ 4}{\mathrm{Pb\,Ni}}$, $\underset{0\ \ ?}{\mathrm{Bi\,Mn}}$, $\underset{0.3\ \ 1}{\mathrm{Sb\,Si}}$, $\underset{27\ \ 50}{\mathrm{S\,Se}}$,
$\underset{42\ \ 57.5}{\mathrm{Cr\,Ni}}$;

bei den übrigen 30 treten dagegen gleichzeitig auch Verbindungen auf:

$\underset{0\ \ 4}{\mathrm{Na\,Pb}}$, $\underset{30\ \ 2.5}{\mathrm{Cu\,Zn}}$, $\underset{1.2\ \ 0}{\mathrm{Cu\,Cd}}$, $\underset{8.5\ \ 4}{\mathrm{Cu\,Al}}$, $\underset{5\ \ 0}{\mathrm{Cu\,Sn}}$, $\underset{28\ \ 0}{\mathrm{Ag\,Mg}}$, $\underset{22\ \ 4}{\mathrm{Ag\,Zn}}$. $\underset{16\ \ 0}{\mathrm{Ag\,Al}}$,
$\underset{15\ \ 0}{\mathrm{Ag\,Sb}}$, $\underset{30\ \ 8}{\mathrm{Au\,Zn}}$, $\underset{18\ \ 0}{\mathrm{Au\,Cd}}$, $\underset{4\ \ 0}{\mathrm{Au\,Sn}}$, $\underset{7\ \ 0}{\mathrm{Ca\,Cd}}$, $\underset{8\ \ 0}{\mathrm{Mg\,Tl}}$, $\underset{0\ \ 35}{\mathrm{Al\,Fe}}$, $\underset{0\ \ 9.5}{\mathrm{Al\,Co}}$,
$\underset{0\ \ 12.5}{\mathrm{Al\,Ni}}$, $\underset{7\ \ 23}{\mathrm{Tl\,Pb}}$, $\underset{22\ \ 0}{\mathrm{Tl\,Sb}}$, $\underset{7\ \ 0}{\mathrm{Tl\,Bi}}$, $\underset{0\ \ 17.7}{\mathrm{Si\,Mn}}$, $\underset{0\ \ 4}{\mathrm{Sn\,Mn}}$, $\underset{10\ \ 8}{\mathrm{Sn\,Sb}}$, $\underset{0\ \ 19}{\mathrm{Sn\,Fe}}$, $\underset{0\ \ 15}{\mathrm{Sn\,Ni}}$,
$\underset{0\ \ 5}{\mathrm{Sb\,Cr}}$, $\underset{0\ \ 7.5}{\mathrm{Sb\,Ni}}$, $\underset{0\ \ 0.5}{\mathrm{Bi\,Ni}}$, $\underset{0\ \ 20}{\mathrm{Si\,Fe}}$, $\underset{0\ \ 5.5.}{\mathrm{Si\,Ni.}}$

Die unter den Elementen stehenden Zahlen bedeuten die Grenze der Mischungslücke: $\underset{3\ \ 0}{\mathrm{Cu\,Pb}}$ bedeutet, daß im kristalli-

sierten Cu sich drei Gewichtsprozente Pb lösen, während im kristallisierten Pb ein Gehalt an Cu nicht nachzuweisen ist. Wie man sieht, weisen die Lücken ganz verschiedene Breiten aus: bei HgCd beträgt sie nur 2%, bei CrNi nur 0.5%. Dagegen ist sie bei SiBi 99.2%, bei BiNi sogar 99.5%.

Bei 5 weiteren Fällen ist die Bildung von Mischkristallen festgestellt; da die Versuche sich nicht auf alle möglichen Konzentrationen erstreckten, so ist man über Vorhandensein und Breite der Mischungslücke nicht genau unterrichtet; es sind dies die Fälle:

AgPt, CuSi, CFe, FeS, SbMn.

Die 4 letzteren bilden wiederum Verbindungen.

Von den 145 binären Verbindungen, deren Existenz und Zusammensetzung auf diesem Wege genau festgestellt wurde, stehen etwas mehr als ein Drittel — 57 — mit unseren gegenwärtigen Vorstellungen über die Valenz in Einklang. Die übrigen 88 sind dagegen mit unseren heutigen Theorien nicht in Einklang zu bringen, oder dies wäre nur durch eine komplizierte, jedenfalls gekünstelte Schreibweise ihrer Formeln möglich. Schon hieraus ist ersichtlich, welch neue Ausblicke uns diese bedeutsamen Forschungen eröffnen.

Daß der Isomorphismus zwischen Elementen weit häufiger als bei deren Verbindungen ist, erhellt aus folgenden Daten. Von 77 Elementenpaaren, welche Mischkristalle liefern, gibt es nur 29, wo sich diese Eigenschaft auch bei den betreffenden Verbindungen wiederfindet:

CuAu, AgAu, MgCd, SbBi, CuMn, CuNi, CrMn, CrFe, MnFe, MnCo, MnNi, FeCo, FeNi, CoNi, ClBr, BrJ, SeTe, SSe, CuPb, CuFe, CuCo, AgTl, CuZn, CuCd, AlFe, ClCo, FeS, CdHg, ZnHg.

Wie man sieht, finden in dieser Gruppe fast ausschließlich jene Paare Platz, welche Mischkristalle in allen oder in sehr breiten Verhältnissen bilden.

Bei den übrigen 48 bilden nur die Elemente und nicht die Verbindungen feste Lösungen. Es sind dies:

CuPd, CuPt, AgPd, AuPd, AuPt, FePt, AgBi, AgNi, AuBi, AuFe, ZnAl, TlNi, HgPb, PbNi, BiMn, SbSi, NaPb,

CuAl, CuSn, AgMg, AgZn, AgAl, AgSb, AuZn, CuCd, AuSn, MgTl, AlNi, CaCd, TlPb, TlBi, SiFe, SiNi, SnSb, SnMn, SnFe, SnNi, SbCr, SbNi, BiNi, TlSb, SiBi, SiMn, CrNi, CuSi, CFe, AgPt, SbMn.

Diesen gegenüber stehen allein 4 Paare, bei welchen die Elemente keine, wohl aber ihre Verbindungen Mischkristalle liefern: TlAl, CuMg, MgZn, ZnCd.

Auf diese Verhältnisse übt, wie schon mehrfach erwähnt, die Schmelztemperatur einen maßgebenden Einfluß aus. Tammann hat eine Regel aufgestellt, nach welcher das Element mit höherem Schmelzpunkt im festen Zustande mehr Atomprozente von dem Element mit niedrigerem Schmelzpunkt löst als umgekehrt. Von 49 binären Gemischen mit lückenhaften Mischungsreihen gibt es nur 5, die dieser Regel widersprechen:

CdHg, TlSb, SiBi, SiMn, CrNi,
23 75 22 0 0 0.8 0 17.7 42 57.5

Die übrigen 44 bestätigen die Regel.

Bezüglich der Einzelheiten vgl. man die Tafel am Ende des Buches.

([78]) So groß die Vorteile der thermischen Methode tatsächlich sind, so darf man die Tragweite der Schlüsse, welche aus dem Verlauf eines Schmelzdiagramms abgeleitet werden können, doch nicht überschätzen. Besonders muß betont werden, daß Schlußfolgerungen über das Nichtvorhandensein eines bestimmten Gebildes wegen der großen praktischen Beständigkeit von metastabilen Systemen nie als entscheidend und erschöpfend betrachtet werden können.

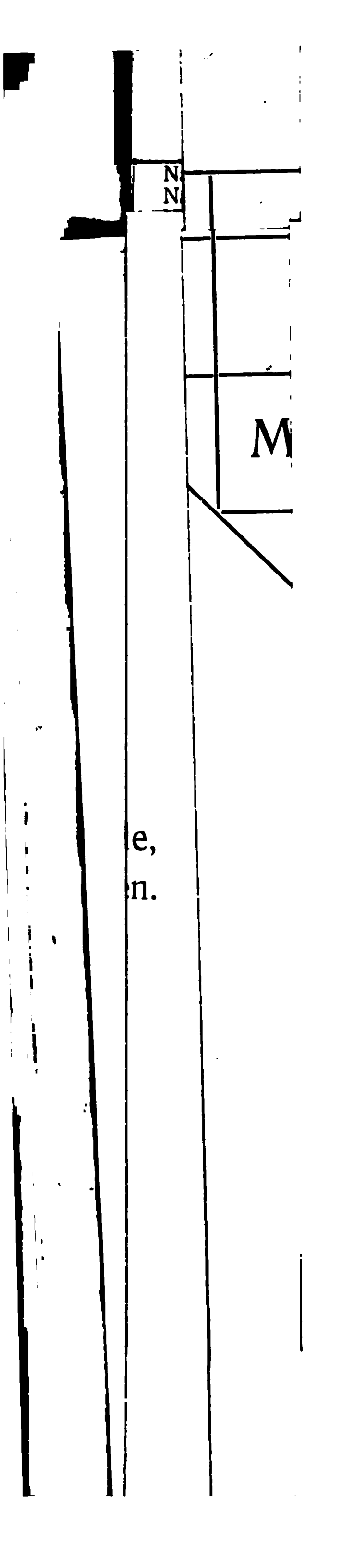
Stellen wir uns z. B. vor, daß Wesen, welche wenig oberhalb des absoluten Nullpunktes leben, untersuchen wollten, ob sich Wasserstoff und Sauerstoff miteinander verbinden; würden sie zu diesem Zweck die Ermittlung des Schmelzdiagrammes anwenden, so müßten sie ein einfaches Eutektikum finden und würden daraus schließen, daß die beiden Elemente sich nicht verbinden können; trotzdem ist festes Wasser in diesem Temperaturbereich ganz stabil.

Daß solche Verhältnisse auch bei relativ höheren Schmelztemperaturen eintreten, beweist die Arbeit von W. Treitschke, über das System Sb + Cd, Zeitschr. f. anorg. Chemie, *50*, 220 (1906).

Daß auch bei der Ausscheidung von Mischkristallen die metastabilen Systeme eine bedeutende Rolle spielen können, beweist u. a. die schon mehrfach zitierte Arbeit von Kurnakow und Žemčužnyj. Über den Einfluß des metastabilen Gleichgewichts, der Unterkühlung und der Kristallisationsgeschwindigkeit, auf die Ausscheidungsfolge der Mineralien, besonders der Silikate siehe C. Doelter, Physikalisch-chemische Mineralogie (Leipzig 1905) S. 125 ff.

Register
der Elemente und Verbindungen.

Roßberg'sche Buchdruckerei, Leipzig.



e,
n.

